

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 4 日 (04.01.2001)

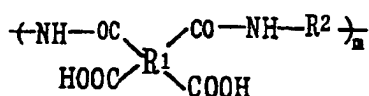
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/00733 A1

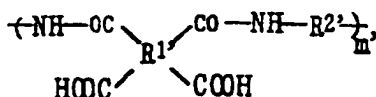
- (51) 国際特許分類: C08L 79/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04180
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 26 日 (26.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/179949 1999 年 6 月 25 日 (25.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 谷岡 聡 (TANIOKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒290-0158 千葉県市原市
- はら台3-17-3-7 Chiba (JP). 原久美子 (HARA, Kumiko) [JP/JP]; 〒292-0037 千葉県木更津市日の出町100-17 Chiba (JP). 村田 鎮男 (MURATA, Shizuo) [JP/JP]; 〒299-0118 千葉県市原市椎津545番地9 Chiba (JP). 小野 浩 (ONO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒290-0067 千葉県市原市八幡海岸通1963番地の4 Chiba (JP). 清水五男雄 (SHIMIZU, Itsuo) [JP/JP]; 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地の2 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): DE, JP, KR, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VARNISH COMPOSITION AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

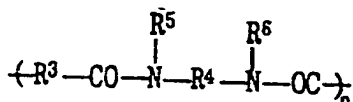
(54) 発明の名称: ワニス組成物及び液晶表示素子



(1)



(2)



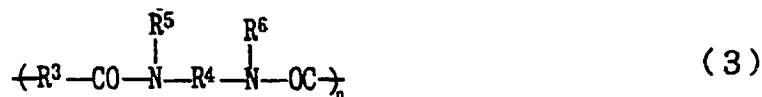
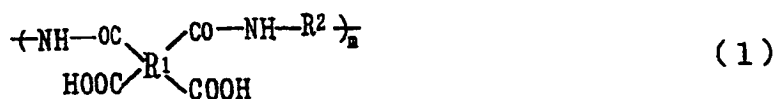
(3)

(57) Abstract: A varnish composition which can attain well-balanced improvements in all of various properties required of liquid-crystal alignment films, including electrical properties such as residual charge, voltage retention, and image sticking resistance, pretilt angle, applicability, and alignment properties. The composition comprises: 0.1 to 40 wt.% polymer ingredient comprising a polyamic acid (B) represented by formula (1), a polyamic acid (A) having a C₃₊ side chain represented by formula (2), and an N-substituted polyamide represented by formula (3); and a solvent in which this polymer ingredient dissolves.



(57) 要約:

液晶配向膜とした場合に望まれる残留電荷、電圧保持率および焼き付き等の電気的特性、プレチルト角、塗布性並びに配向性等と言った諸特性の向上を総合的かつバランスよく達成可能なワニス組成物を提供することにより、該ワニス組成物は式(1)で示されるポリアミド酸B、炭素数3以上の側鎖を有する式(2)で示されるポリアミド酸A、及び式(3)で示されるN置換ポリアミドを含むポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤とを含むワニス組成物であって、このワニス組成物はポリマー成分を0.1～40重量%含有するものである。



明 細 書

ワニス組成物及び液晶表示素子

5 技術分野

本発明は、ワニス組成物に関し、さらに詳しくは液晶表示素子用の液晶配向膜を始め、他の電子材料分野に係る絶縁膜や保護膜等の作成素材としても好適なワニス組成物に関する。

背景技術

- 10 液晶表示素子は現在ネマチック液晶を用いた表示素子が主流であり、例えば液晶分子を90°ツイストしたマトリックスTN素子、通常180°以上ツイストしたSTN素子、薄膜トランジスターを使用したTFE液晶素子、更に視角特性を改良した横電界型のIPS (In Plane Switching) 型液晶素子等と種々の方式による表示素子が実用化されている。 液晶表示素子の進展は
- 15 単にこれらの方式の進展のみならず、液晶表示素子の特性向上に向けてその周辺材料での改良も活発に行われている。

液晶配向膜は液晶表示素子の表示品質に係わる重要な要素の一つであるが、表示素子の高品質化が要求されるにつれ一層配向膜の役割が大きくなっている。

- 現在、主として用いられている液晶配向膜材料は、ポリアミド酸をイミド化して使用するポリアミド酸系及び可溶性ポリイミド系配向剤である。 先行文献によればこの他に種々の高分子系配向膜が検討されているが、何れも耐熱性、耐薬品（液晶）性、塗布性、電気的性質、表示特性または液晶分子の配向安定性等の点から殆ど実用化されていない。
- 20

- ポリイミド以外にも、ポリアミドやポリアミドのアミド基（CONH基）のHを他の基で置換したポリアミド等も検討されているが、配向性や液晶素子の電気特性等に難点がある。 又、ポリアミド酸とポリアミドを含有させた配向剤もあるが、焼き付き、残留電荷、保持率等において難点がある。
- 25

このように、従来の液晶配向膜は必要な特性を総合的かつバランスよく満たしうるものではなかった。

発明の開示

本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を解消し、液晶配向膜とした場合に
5 望まれる残留電荷、電圧保持率および焼き付き等の電気的特性、プレチルト角、塗布性並びに配向性等と言った諸特性の向上を総合的かつバランスよく達成可能なワニス組成物を提供することにある。

上記課題の幾つかについてさらに説明すると、先ず電気的特性に関しては特に
10 焼き付き現象がTFT液晶表示素子において問題となるので、その解決が第一に求められる。

すなわち、TFT液晶表示素子では、電圧を印加した後これを切っても画面上に画像が残るという所謂「焼き付き現象」が発生する。この現象は、印加した電圧により電荷が蓄積しこの蓄積電荷により残像が生じるためと考えられ、この
15 ような残像の欠点を改良することが第一に求められている。

尚、残像の評価方法としては、一般的に後述参照の通りC-V曲線（キャパシタンスー電圧曲線）のヒステリシス曲線におけるヒステリシスの幅（電圧の差）を以て評価する方法がとられているが、この方法による評価結果はしばしば実際の表示素子の残像現象に対応しないことがあるので、本発明では上記のC-V曲線による評価に加え、目視による評価についても行うこととした。

20 次に、電気的特性に関しては電圧保持率でも問題があり、その解決が求められている。

すなわち、画像表示は液晶表示素子に電圧を印加することにより行われるが、該電圧の印加は例えば後記の図3に示したように電圧印加(ON)、短時間経過後OFF、一定時間後逆電圧を短時間印加、短時間経過後OFFといった一連のサイクルを繰り返すことにより行われており、連続印加ではない。
25

画像表示の好適化のためには、電圧印加をOFFにした際にも電圧印加時のそれと同レベルに保持されることが望ましいが、実際にはこれは不可能である程度の電圧降下は避けられない。この電圧降下が大きいと特にTN型TFTやIP

S素子において表示画像のコントラストの低下を招き、問題が大きくなる。

従って、これらの弊害を液晶材料、表示素子の構造および配向膜材料等の改良によって除く必要があるが、未だ十分には達成されていない。

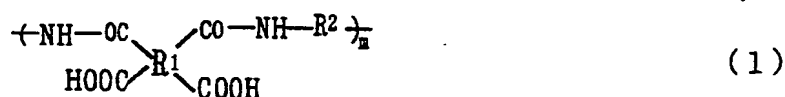
また、プレチルト角に関連し、液晶のドメイン発生の問題もある。すなわち、液晶表示素子内では液晶分子の立ち上がり方向は同一方向であることが必要であるが、立ち上がり方向が逆になる部分が存在するとそれらの境界にドメインと言われるスジが発生し、表示特性を阻害することがある。この問題は、液晶分子のプレチルト角が小さすぎることに起因することが多いので、これを解決するには液晶分子に適度なプレチルト角を与えればよい。

このプレチルト角は、TN型TFT素子においては $3-12^\circ$ 、好ましくは $3-8^\circ$ 程度の大きさが適し、IPS型素子においては、液晶分子が基板に対し水平方向に動くため格別大きくする必要がなく、概ね 1° 程度あればよい。

また、塗布性については、この特性が不良であると表示素子の製造歩留まりを悪化させるので、表示素子の表示特性を議論する以前の問題として大きな障害となる。

上記目的を達成するため、本発明は以下を構成とする。

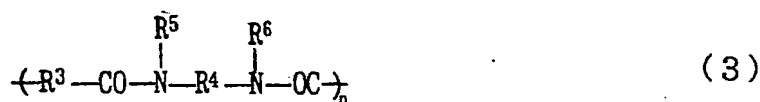
(1) 式(1)で示されるポリアミド酸B、炭素数3以上の側鎖を有する式(2)で示されるポリアミド酸A、及び式(3)で示されるN置換ポリアミドを含むポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤とを含むワニス組成物であって、このワニス組成物はポリマー成分を0.1~40重量%含有していることを特徴とするワニス組成物。



(式中、 R^1 はテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 R^2 はジアミン類由来の2価有機残基を示し、 m は自然数である。)



(式中、 $\text{R}^{1'}$ はテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 $\text{R}^{2'}$ はジアミン類由来の2価有機残基を示し、該4価及び2価の有機残基は少なくとも何れかが炭素数3以上の側鎖を有しており、 m' は自然数である。)



(式中、 R^3 はジカルボン酸類由来の2価有機残基、 R^4 はジアミン類由来の2価有機残基を示し、 R^5 、 R^6 は1価の有機基又は水素を示すが1価の有機基の置換率が30%以上であり、更に該有機基は複数種のものであっても良く、 n は自然数である。)

(2) ポリマー成分はその総量に基づき、式(1)で示されるポリアミド酸Bを10～99.8重量%、式(2)で示されるポリアミド酸Aと式(3)で示されるN置換ポリアミドを合わせて0.2～90重量%含むものである(1)項に記載のワニス組成物。

(3) ポリマー成分はその総量に基づき、式(1)で示されるポリアミド酸Bを40～98重量%、式(2)で示されるポリアミド酸Aと式(3)で示されるN置換ポリアミドをそれぞれ1～59重量%の範囲内で含むものである(1)項に記載のワニス組成物。

(4) 式(1)の R^1 は脂環式系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を必須成分として含むものである(1)～(3)の何れか1項に記載のワニス組成物。

(5) 式(1)の R^1 はテトラカルボン酸類由来の R^1 の4価有機残基の総量に

基づき脂環式系の同4価有機残基を10～100モル%含み、 R^2 は式(4)で示される残基の少なくとも1種を主成分として含むものである(1)～(3)の何れか1項に記載のワニス組成物。



- 5 (式中、Xは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ または $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ を示し、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、aとbはそれぞれ1～2、oは0～3であるが、oが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。)

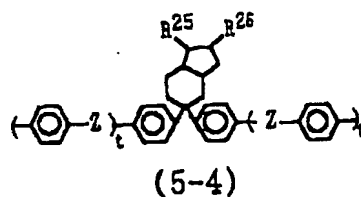
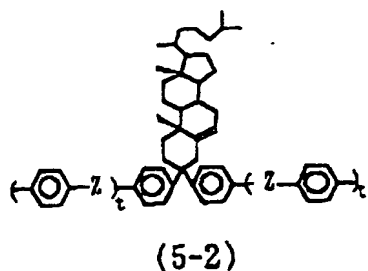
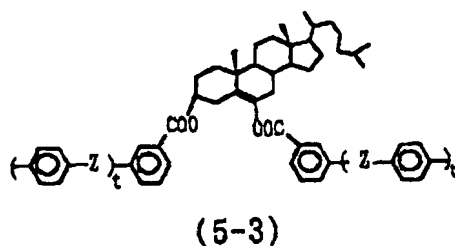
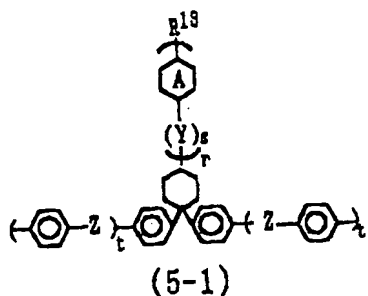
- (6) 式(1)の R^1 はテトラカルボン酸類由来の R^1 の4価有機残基の総量に基づきシクロブタンテトラカルボン酸由来の4価残基を10～100モル%含み、 R^2 は4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルメチル)ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル]プロパンまたはビス[4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル]メタン由来の2価の残基から選ばれる少なくとも1種の残基を主成分として含むものである(1)～(3)の何れか1項に記載のワニス組成物。
- 10
- 15

(7) 式(2)の $R^{1'}$ は芳香族系又は／及び脂環式系又は／及び脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を必須成分として含む(1)～(6)の何れか1項に記載のワニス組成物。

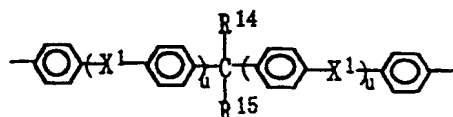
- 20 (8) 式(2)の $R^{2'}$ は炭素数3以上の側鎖基を有する2価有機残基であり、この残基が $R^{2'}$ の2価有機残基の総量に基づき1～100モル%含まれるものである(7)項に記載のワニス組成物。

- (9) 式(2)の $R^{1'}$ はピロメリット酸又は／及びシクロブタンテトラカルボン酸由来の4価有機残基を必須成分として含むものであり、また $R^{2'}$ は $R^{2'}$ の2価有機残基の総量に基づき式(5-1)～(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される2価有機残基の少なくとも1種を1～100モル%、式(4)
- 25

)で示される2価有機残基の少なくとも1種を99～0モル%それぞれ含むものである(1)～(6)の何れか1項に記載のワニス組成物。

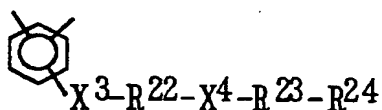


- (各式中、 R^{13} 、 R^{25} 、 R^{26} はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基、Yは単結合または CH_2 、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環、Zは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ正数であるが、tが2～3の場合、各Zは互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。但し、式(5-2)、式(5-3)
- 10)におけるステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大もしくは開裂するかあるいは3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、または任意の位置の水素原子やアルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)



(式中、 X^1 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 R^{14} と R^{15} はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数3以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 u は0～3であるが、 u が2～3の場合、各

5 X^1 は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。)



(7)

(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは $(CH_2)_n$ を示し、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立して単結合または芳香族環又は／及び脂環式環を有する1～3環の基 (R^{22} 又は／及び R^{23} が2～3個の環を有する場合は、その環は X^3 、 X^4 で結合されていてもよい)、又はステロイド系基を示し、 R^{24} は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、 n は1～5の正数である。)

10

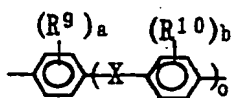


(8)

(式中、 A^1 は水素原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 A^2 は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 m は0～3であり、 n は1～5である。)

15

20



(4)

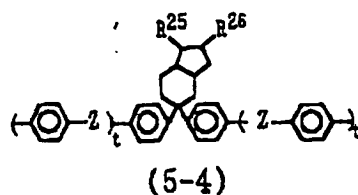
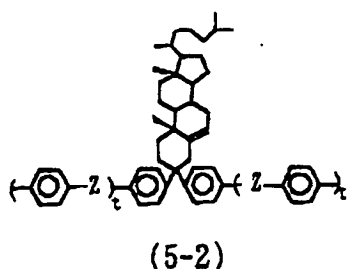
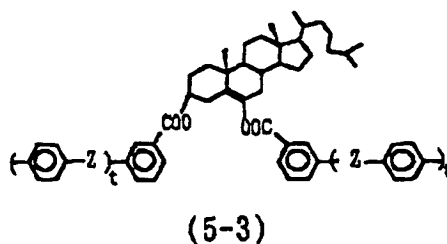
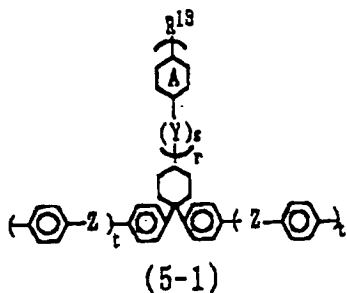
(式中、Xは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ または $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ を示し、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、aとbはそれぞれ1～2、oは0～3であるが、oが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。)

- 5 (10) 式(3)の R^3 は芳香族系又は／及び脂環式系又は／及び脂肪族系ジカルボン酸類由来の2価有機残基を主成分として含むものであり、 R^4 は芳香族系又は／及び脂環式系又は／及び脂肪族系ジアミン類由来の2価有機残基を主成分として含むものであり、 R^5 、 R^6 は1価の有機基又は水素を示すが1価の有機基の置換率は50%以上であり、該有機基は複数種のものであっても良く、また
- 10 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 は少なくとも何れかが炭素数3以上の側鎖基を有する残基であり、nは自然数である(1)～(9)の何れか1項に記載のワニス組成物。

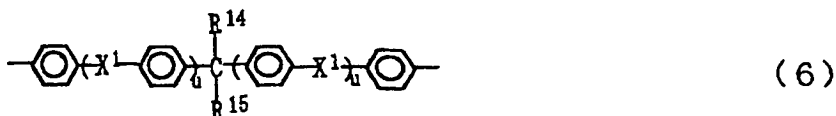
- (11) 式(3)の R^4 は炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン類の残基で、この残基が R^4 のジアミン類残基の総量に基づき1～100モル%含まれるものであり、また R^5 、 R^6 は1価の有機基の置換率が70%以上である(10)項に記載のワニス組成物。
- 15

- (12) 式(3)の R^3 は、テレフタル酸、イソテレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルプロパンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、2,2-ビス(フェニル)プロパンジカルボン酸、4,4'-ターフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸または2,5-ピリジンジカルボン酸から選ばれるジカルボン酸由来の2価有機残基の少なくとも1種を主成分として含むものであり、 R^4 は R^4 の2価有機残基の総量に基づき式(5-1)～(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される2価有機残基の少なくとも1種を1～100モル%、式(4)で示される2価有機残基の少なくとも1種を99～0モル%それぞれ含むものであり、 R^5 、 R^6 は低級アルキル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、ナフチル
- 20
- 25

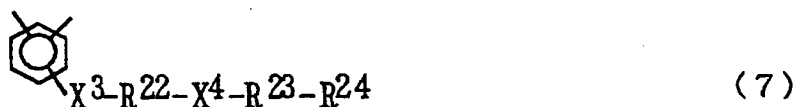
または9-アントリルメチルから選ばれる少なくとも1種の1価有機基を含み、該1価の有機基の置換率が80%以上である(1)～(9)の何れか1項に記載のワニス組成物。



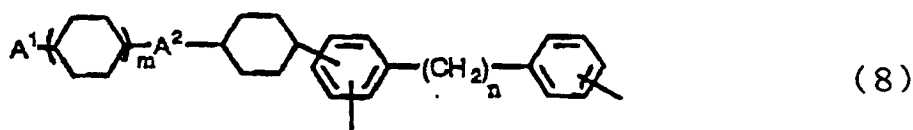
- 5 (各式中、 R^{13} 、 R^{25} 、 R^{26} はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基、Yは単結合または CH_2 、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環、Zは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ正数であるが、tが2～3の場合、各Zは互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。但し、式(5-2)、式(5-3)におけるステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大もしくは開裂するかあるいは3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、または任意の位置の水素原子やアルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)
- 10



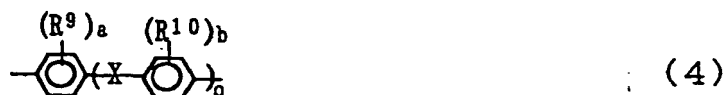
- (式中、 X^1 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 R^{14} と R^{15} はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数3以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 u は0～3であるが、 u が2～3の場合、各
- 5 X^1 は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。)



- (式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CO NHまたは $(\text{CH}_2)_n$ を示し、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立して単結合または芳香
- 10 族環又は／及び脂環式環を有する1～3環の基(R^{22} 又は／及び R^{23} が2～3個の環を有する場合は、その環は X^3 、 X^4 で結合されていてもよい)、又はステロイド系基を示し、 R^{24} は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、 n は1～5の正数である。)



- (式中、 A^1 は水素原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 A^2 は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 m は0～3であり、 n は1～5である。)
- 15



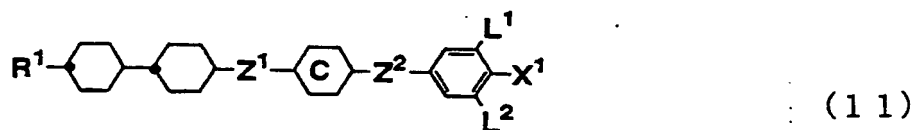
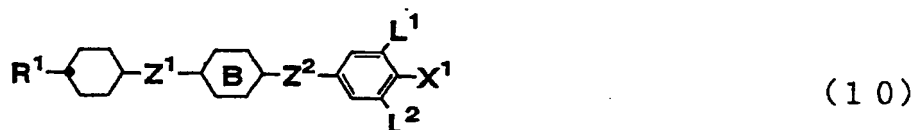
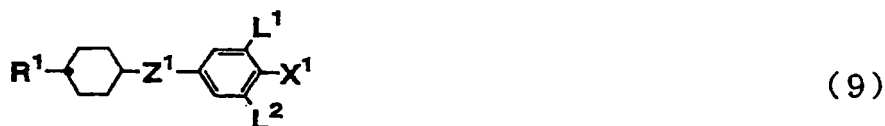
(式中、Xは単結合、CH₂、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂CH₂またはC(CH₃)₂を示し、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、aとbはそれぞれ1～2、oは0～3であるが、oが2～3

5 の場合、各Xは互いに同じでも異なっているいてもよい。)

(13) (1)～(12)の何れか1項に記載の液晶配向膜用ワニス組成物。

(14) (13)項に記載のワニス組成物を用いた液晶表示装置。

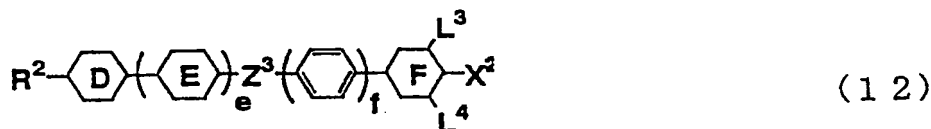
(15) (14)項に記載の液晶表示素子に、式(9)、(10)および(11)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。



(各式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない
15 任意のメチレン基は―O―または―CH=CH―で置き換えられていてもよく、
またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；X¹はフッ素
原子、塩素原子、―OCF₃、―OCF₂H、―CF₃、―CF₂H、―CFH₂、

$-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ または $-\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ を示し； L^1 および L^2 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z^1 および Z^2 は各々独立して1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または単結合を示し；環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、または環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し；環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示す。)

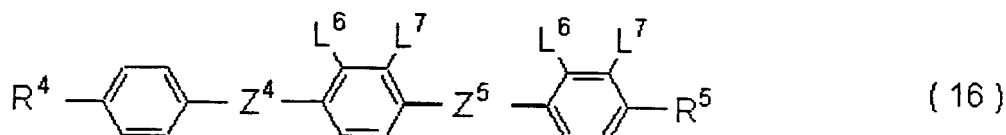
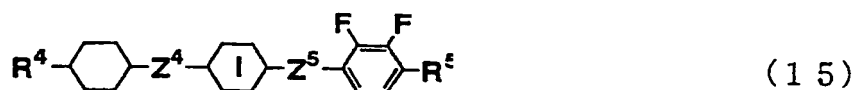
(16) (14) 項に記載の液晶表示素子に、式(12)および(13)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子



(各式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく； X^2 は $-\text{CN}$ 基または $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ を示し；環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し； Z^3 は1, 2-エチレン

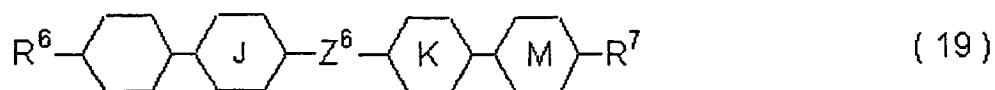
、 $-\text{COO}-$ または単結合を示し； L^3 、 L^4 および L^5 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； e 、 f および g は各々独立して0または1である。）

(17) (14) 項に記載の液晶表示素子に、式(14)、(15)および(16)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。



(各式中、 R^4 および R^5 は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環Gおよび環Iは各々独立してトランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンを示し； L^6 および L^7 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことはなく； Z^4 および Z^5 は各々独立して1,2-エチレン、 $-\text{COO}-$ または単結合を示す。)

(18) (14) 項に記載の液晶表示素子に、第一成分として(14)項に記載の式(9)、(10)および(11)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第二成分として式(17)、(18)および(19)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。



- 5 (各式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環J、環Kおよび環Mは各々独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは環上の水素原子がフッ素原子で
- 10 置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し； Z^6 および Z^7 は各々独立して1, 2-エチレン、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示す。)

- (19) (14)項に記載の液晶表示素子に、第一成分として(16)項に記載の式(12)および(13)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、
- 15 第二成分として(18)項に記載の式(17)、(18)および(19)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。

- (20) (14)項に記載の液晶表示素子に、第一成分として(17)項に記載の式(14)、(15)および(16)で表される液晶性化合物の少なくとも
- 20 1種を含み、第二成分として(18)項に記載の式(17)、(18)および(19)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。

(21) (14) 項に記載の液晶表示素子に、第一成分として(15) 項に記載の式(9)、(10) および(11) で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第二成分として(16) 項に記載の式(12) および(13) で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第三成分として(18) 項に記載
5 の式(17)、(18) および(19) で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。

(22) 液晶組成物が光学活性化合物をさらに含有するものである(15) ~ (21) の何れか1項に記載の液晶表示素子。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明のワニス組成物において、ポリマー成分の一つである式(1) で表されるポリアミド酸Bは、ポリマー成分の中では炭素数3以上の側鎖基を有しない成分であることが好ましい。本ポリアミド酸Bは、他のポリマーのように炭素数3以上の側鎖基を有するものであると混合系の電気特性において本発明の効果が得られ難くなるので好ましくない。

15 ポリアミド酸Bにおいて、 R^1 はテトラカルボン酸またはテトラカルボン酸二無水物(以下これらの化合物を総称してテトラカルボン酸類と称することがある。)由来の4価の有機残基である。該 R^1 は公知のテトラカルボン酸類の4価有機残基から広く選ばれるが、脂環式系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を必須成分とし、これを10モル%以上含むものであことが好ましい。

20 その際、TF T素子用配向剤の場合には、脂環式系テトラカルボン酸類と芳香族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を併用することが液晶表示素子の表示特性を一層向上させる効果がある(例えば残留電荷や焼き付きを一層小さくし、かつ電圧保持率を大きくする等)ので特に好ましい。この場合、脂環式系と芳香族系の割合が10/90~90/10モル%、更に好ましくは70/30~
25 10/90(モル%)の範囲が適する。

一方、STN素子用配向剤の場合には、脂環式系テトラカルボン酸類と脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を併用することが素子の電流値が小さくなり、かつ信頼性向上の効果も達成できるので特に好ましい。この場合、脂

環式系テトラカルボン酸類と脂肪族系テトラカルボン酸類の割合は、10/90～90/10、更に好ましくは70/30～30/70の範囲が適する。

R¹を与えるテトラカルボン酸類は、かかる意味において通常知られているものが広く適する。

- 5 それらのうち、脂環式系テトラカルボン酸類の例として、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1-琥珀酸二無水物、3, 3'-ビスクロヘキシル-1, 1', 2, 2'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン(ニル)-ナフト[1, 2, -c]-フラン-1, 3-ジオン、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、テトラシクロ[6, 2, 1^{1,3}, 0^{2,7}]ドデカン-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、並びにこれらの化合物にメチルおよび/またはエチル基などの低級アルキルを部分置換したものを挙げるこ
- 10
- 15
- 20 とができるが、中でも特にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、およびシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

- また、芳香族系テトラカルボン酸類の例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン酸二無水物(2, 3, 6, 7-ナフタレン酸無水物等)、3, 3'-4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカル
- 25

ボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニ
ルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジ
フェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)
ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロプロピリデ
5 ンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無
水物、ビス(フタル酸)フェニルスルフィンオキサイド二無水物、p-フェニレ
ン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェ
ニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニ
ルエーテル二無水物およびビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニ
10 ルメタン二無水物等を挙げることができるが、中でも特にピロメリット酸二無水
物、

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物
等のようなフェニル基のみから構成される酸二無水物や、2, 2-ジフェニルプ
ロパンテトラカルボン酸二無水物等のようにフェニル基と脂肪族基のみから構成
15 されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらの好適化合物は、液晶素
子の電気的特性に悪影響を及ぼし勝ちな酸素原子や硫黄原子を含まない構造のも
のである。

また、脂環式系テトラカルボン酸類と組み合わせて用いられる脂肪族系テトラ
カルボン酸類の例として、エタンテトラカルボン酸二無水物およびブタンテトラ
20 カルボン酸二無水物等を挙げることができる。

芳香族系の好適例であるピロメリット酸二無水物と脂環式系テトラカルボン酸
の好適例であるシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を組み合わせることによ
り本発明において最も代表的なテトラカルボン酸類由来の R^1 を得ることができ
、この場合特にTF T用配向剤に適するポリアミド酸B成分の R^1 を構成するこ
25 とが出来る。また脂肪族系の好適例の一つであるブタンテトラカルボン酸二無
水物とシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とを組み合わせることにより、特
にST N用配向剤に適するポリアミド酸B成分の R^1 を構成することが出来る。

次に、式(1)中の R^2 はジアミン類由来の2価有機残基であり、このような

- 2価有機残基を与えるジアミン類の例として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、4,4'-(1,4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、p-キシリレンジアミンまたはm-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン、
- エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンまたはヘプタメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロブタン、
- 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルエタンイソホロンジアミン、ノルボルナレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミンまたはトリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン等の脂環式系ジアミン、2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリジンやジアミノピリミジンまたはジアミノピペラジン等の複素環系ジアミン等を挙げることができる。

2価有機残基のR²を与えるジアミン類は公知のジアミン化合物から広く選ば

- れるが、中でもフェニル基等の芳香族系構造単位の単独かまたは芳香族系構造単位と脂肪族系構造単位（脂環式系も含む）を含むジアミン類由来の2価有機残基、あるいは、脂環式系構造単位単独かまたは脂環式系と脂肪族（鎖状）系構造単位を含むジアミン類由来の2価の残基であって、しかも液晶素子の電氣的性質の低下原因となりやすいエステル基やエーテル基等の酸素を含まない構造の2価有機残基であることが好ましい。

このような2価有機残基を与えるジアミン類の代表的なものとして、式（20）で表されるジアミンを示すことができる。



- （式中、Xは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ または $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ を示し、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基、好ましくはメチル基を示し、aとbはそれぞれ1～2、oは0～3であるが、oが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。）

- 該式（20）で表されるジアミンの具体例を示すと以下の通りであるが、これらの中には先に示したジアミン類も1部含まれている。

oが0の場合：

p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン。

oが1の場合：

- 4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチルベンジジン、1, 3-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）メタン、ビス（4-アミノ-2-メチルフェニル）メタン、1, 2-ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）エタン、1, 3-ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）プロパン、1, 2-ビス（4-アミノ-2-メチルフェニル）エタン

、1, 3-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)プロパン等

○が2の場合:

1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノ-3-メチルフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチル]ベンゼン等

○が3の場合:

10 4, 4'- (4-アミノフェニル)ビフェニル、ビスー[(4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル)メタン、ビスー[(4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル)エタン、ビスー[(4-(3-アミノフェニルメチル)フェニル)メタン、ビスー[(4-(3-アミノフェニルメチル)フェニル)エタン、2, 2-ビスー[(4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル)プロパン、2, 2-ビスー[(4-(3-アミノフェニルメチル)フェニル)プロパン等。

式(1)のポリマーは、前記テトラカルボン酸類とジアミン類を出発原料として反応させることにより得られるが、該反応に際しては上記出発原料以外にポリアミド酸の反応末端を形成するモノカルボン酸無水物および/またはモノアミン化合物、得られる液晶配向膜と基板の密着性向上に有効なアミノシリコン化合物やジアミノシリコン化合物、ジアミノシロキサン系化合物等を併用することも可能である。

このようなアミノシリコン化合物の具体的なものとして、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシランおよびアミノプロピルトリエトキシシラン等を、またジアミノシリコン化合物の具体的なものとして、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび1, 3-ビス

(4-アミノブチル) - 1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン等を挙げることができる。これらの化合物は後述するポリアミド酸AやN置換ポリアミドにおいても使用することができる。

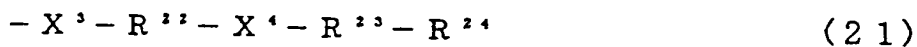
5 ポリマー成分の他の一つとして式(2)で表されるポリアミド酸Aが用いられるが、該式(2)中の $R^{1'}$ はテトラカルボン酸類の残基で、この残基は芳香族系残基又は／及び脂環式系残基を必須成分として含むことが好ましいが、これらに脂肪族系(鎖状系)テトラカルボン酸類由来の残基を併用してもよい。

該脂肪族系成分(鎖状系)は液晶の配向性に害を及ぼすことがあるので、その併用にあたっては液晶の配向性に支障を来さない範囲の量とすべきである。

10 これらテトラカルボン酸類の残基は、骨格中に酸素原子や硫黄原子を含まない構造のものが好ましいが、ポリアミド酸Aの配合量が主成分とならない限りその影響は小さいので、これらの原子を含む構造のものであってもよい。

このように、 $R^{1'}$ を与えるテトラカルボン酸類は前記 R^1 を与えるテトラカルボン酸類よりも選択の幅が広い化合物ではあるが、その具体例に関しては R^1 を与えるテトラカルボン酸類の具体例として示したものをほぼそのまま示すことができる。

更に、ポリアミド酸Aは液晶にプレチルト角を与える機能を有することが必要であるため、少なくとも上記の $R^{1'}$ かまたは後記の $R^{2'}$ に炭素数3以上の側鎖基を設ける必要がある。その側鎖基の例として、下記式(21)で表される構造の基を示すことができる。



(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは $(CH_2)_n$ を示し、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立して単結合、芳香族環および／または脂環式環を1～3環有するの基(但し、 R^{22} 、 R^{23} は環を2～3個有する場合は、これらは X^3 または X^4 で連結されてもよい)またはステロイド系基を示し、 R^{24} は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、

シアノ基またはOH基を示し、 n は1～5の正数である。)

上記ステロイド系基のステロイド骨格の例として、コレステリル、アンドロステリル、 β コレステリル、エピアンドロステリル、エリゴステリル、エストリル、 11α -ヒドロキシメチルステリル、 11α -プロゲステリル、ラノステリル、
5、メラトラニル、メチルテストロステリル、ノレチステリル、プレグネノニル、 β -シトステリル、スチグマステリル、テストステリルまたは酢酸コレステロールエステル等を挙げることができる。

次に、 $R^{2'}$ を与えるジアミン類は、 $R^{1'}$ が炭素数3以上の側鎖基を有するテトラカルボン酸類の残基である場合には前記の R^2 を与えるジアミン類と同一のも
10 のでもよく、また炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン類をこれらと併用してもよい。

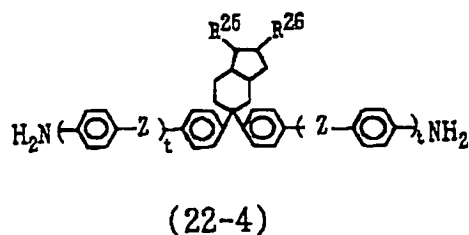
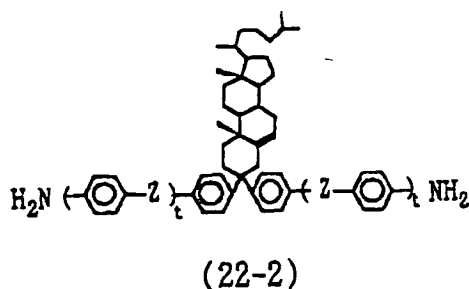
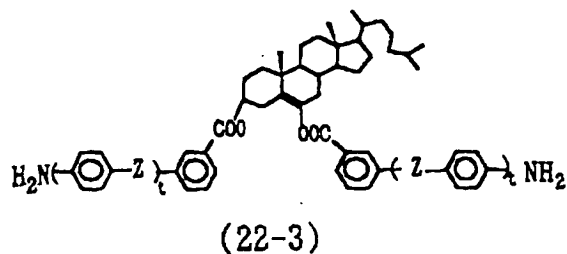
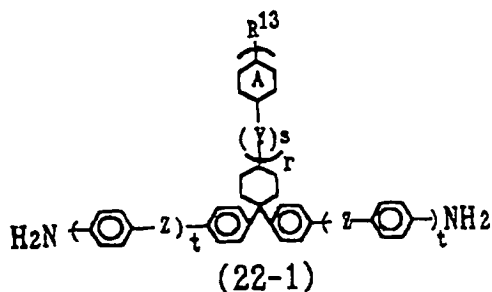
これに対し、 $R^{1'}$ が炭素数3以上の側鎖基を含まないテトラカルボン酸類の残基である場合には、 $R^{2'}$ を与えるジアミン類は炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン類であることが必要である。該側鎖基として前記の式(21)で表され
15 る基が同様に参照されるが、具体的には側鎖に炭素数3以上の基を有するそれぞれ脂肪族系炭化水素、脂環式構造を含む炭化水素、芳香族を含む炭化水素、シロキサン基を有する基、ステロイド骨格を有する基またはこれらが併用された側鎖基等を有するジアミン化合物を挙げることができる。

これらの炭化水素の一部は酸素などの他の原子で置換されてもよいが、好ましくは、O、CO、COO、S、SO₂等のように酸素原子や硫黄原子は含まない
20 方が好ましい。脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲンまたはOH基等の置換基を有していてもよい。

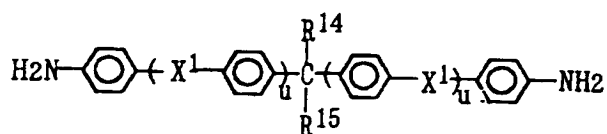
$R^{2'}$ は、このような側鎖基を有する残基以外に、側鎖基を有しない残基と併用してもよい。特に、式(20)のような芳香族環のみ、または芳香族環と脂肪族(脂環式も含む)から構成されるジアミン類の少なくとも1種と併用した方が液晶表示素子の電気特性や表示特性の上から好ましい。
25

側鎖基を有する $R^{2'}$ を与えるジアミン類の具体例として、式(22-1)～(22-4)、(23)、(24)および(25)で表されるジアミン化合物を挙

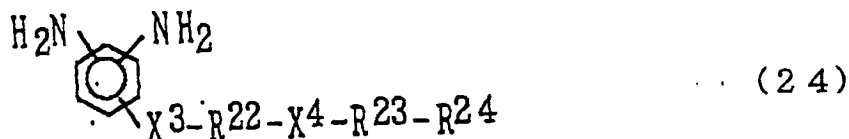
げることができる。



- (各式中、 R^{13} 、 R^{25} 、 R^{26} は水素または炭素数1～12のアルキル基、 Y は単結合または CH_2 、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環、 Z は単結合、 C
- 5 H_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 r は0～3、 s は0～5、 t は0～3のそれぞれ正数であるが、 t が2～3の場合、各 Z は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。但し、式(22-2)、式(22-3)における
- 10 ステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大、開裂または3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加、減少したものであってもよく、任意の位置の水素原子、アルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)

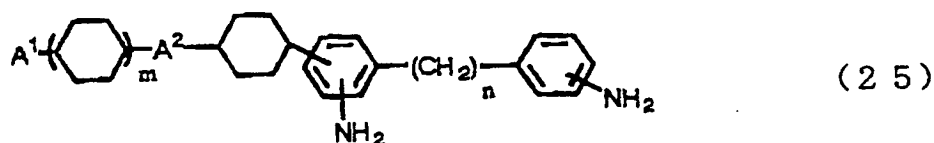


(式中、 X^1 、 R^{14} 、 R^{15} およびuは前記と同一であり、また前記と同じく任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。)



(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CO NHまたは $(CH_2)_n$ を示し、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立して単結合または芳香族環および／または脂環式環を1～3環有する基(但し、 R^{22} 、 R^{23} は環を2～3個有する場合は、これらは X^3 または X^4 で連結されてもよい)またはステロイド系基を示し、 R^{24} は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、nは1～5の正数である。)

10



(式中、 A^1 は水素原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基であり、該アルキル基中の任意の相隣り合わない2つ以上のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 A^2 は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、該アルキレン基中の任意の基中の相隣り合わない2つ以上のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、mは0～3であり、nは1～5である。)

このようなジアミン化合物の具体例として、先ず式(22-1)で表されるものについては以下のものを挙げることができる。

Z=酸素、r=0、t=1である場合：

- 1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕シクロヘキササン、1,
- 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-メチルシクロヘキササン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-エチルシク

ロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n
 -プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェ
 ニル〕-4-n-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェ
 ノキシ)フェニル〕-4-n-ペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(
 5 4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1
 -ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ヘプチルシクロヘ
 キサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-オ
 クチルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル
 〕-4-n-ノニルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキ
 10 シ)フェニル〕-4-n-デシルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-ア
 ミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ウンデシルシクロヘキサン、1, 1-ビ
 ス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-ドデシルシクロヘキサ
 ン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-n-トリデ
 シルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕
 15 -4-n-テトラデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェ
 ノキシ)フェニル〕-4-n-ペンタデシルシクロヘキサン、

r、t=0である場合：

1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミ
 ノフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル
 20)-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n
 -プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ブ
 チルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ペンチル
 シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ヘキシルシク
 ロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ヘプチルシクロヘ
 25 キサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-オクチルシクロヘキサ
 ン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ノニルシクロヘキサン、1
 , 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-デシルシクロヘキサン、1, 1-ビ
 ス(4-アミノフェニル)-4-n-ウンデシルシクロヘキサン、1, 1-ビ

ス (4-アミノフェニル) - 4-n-ドデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4-n-トリデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4-n-テトラデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4-n-ペンタデシルシクロヘキサン、

5 A=シクロヘキシル基、r=1、s、t=0である場合：

1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4-シクロヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-メチル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-エチル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-プロピル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ブチル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ペンチル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ヘキシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ヘプチル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-オクチル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ノニル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-デシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ウンデシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ドデシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-トリデシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-テトラデシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4- (4-n-ペンタデシル-トランス-シクロヘキシル) シクロヘキサン、

10
15
20
25

A=シクロヘキシル基、Z=酸素、 $r=1$ 、 $s=0$ 、 $t=1$ である場合：

- 1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-メチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-ヘキシルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(4-オクチルシクロヘキシル)シクロヘキサン、

- 15 A=シクロヘキシル基、 $Y=CH_2$ 、 r 、 $s=1$ 、 $t=0$ である場合：

- 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(シクロヘキシルメチル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-メチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-エチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-プロピルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ブチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ペンチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ヘキシルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ヘプチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-オクチルシクロヘキシル)メチル〕シクロヘキサン、

A=フェニル基、 $Y=CH_2$ 、Z=酸素、 r 、 s 、 $t=1$ である場合：

- 1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-(フェニルメチル)シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-メチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-エチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-プロピルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-ブチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-ペンチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-ヘキシルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-ヘプチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-4-〔(4-オクチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、
- 15 A=フェニル基、Y=CH₂、r、s=1、t=0である場合：
- 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(フェニルメチル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-メチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-エチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-プロピルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ブチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ペンチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ヘキシルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-ヘプチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-〔(4-オクチルフェニル)メチル〕シクロヘキサン、
- 20 A=フェニル基、Y=CH₂、ZがCH₂、r、s、t=1である場合：
- 1, 1-ビス〔4-〔(4-アミノフェニル)メチル〕フェニル〕-4-(フェ

- ニルメチル) シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-メチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-エチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-プロピルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-ブチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-ペンチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-ヘキシルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-オクチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、
- 15 Z=CH₂、r=0、t=1である場合：
- 1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-オクチルシクロヘキサン。
- A=シクロヘキシル基、Y=CH₂、Z=CH₂、r、t=1、s=2：
- 1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [2-(シ

- クロヘキシルエチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-メチル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-エチル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-プロピル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-ブチル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-ペンチル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-アミル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-ヘキシル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-ヘプチル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-オクチル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-ノニル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、
- 1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル]フェニル} -4-[2-(4-ドデシル-トランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン。

次に、式(22-2)と(22-3)は何れも側鎖基にステロイド系基を有する化合物を示すが、該ステロイド系基は式(21)で表される基の項で既述した各種ステロイド系基の1例をなすものである。

次に、式(23)で表されるジアミン類の具体例として以下のものを挙げることができる。

$X^1 = 0$ (酸素)、 $u = 1$ である場合：

2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘプタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] オクタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ノナン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] デカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ウンデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ドデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] トリデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] テトラデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘプタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] オクタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ノナデカン、

15 $X^1 = CH_2$ 、 $u = 1$ である場合：

2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ペンタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘキサン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘプタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} オクタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ノナン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} デカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ウンデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ドデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} トリデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} テトラデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ペンタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘキサデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘプタデカン、2, 2-ビス

- ス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} オクタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ノナデカン、
 2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロペンタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘキサン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘプタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロオクタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロノナン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロウンデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロドデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロトリデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロテトラデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロペンタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘキサデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘプタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロオクタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロノナデカン。

なお、以上は2, 2-ビス系化合物の例について示したが、 R^{14} と R^{15} の炭素数によって1, 1-ビス系、3, 3-ビス系、4, 4-ビス系または5, 5-ビス系の化合物についても同様に示し得ることは言うまでもない。

- 次に、式(24)で表されるジアミン類の具体例としては以下のものを挙げる
 ことができる。

4-[8-(4-ビフェニルオキシ) オクチルオキシ]-1, 3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ) プロポキシ]-1, 3-ジアミノベンゼン、4-[12-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ) ドデ

- シルオキシ]ー1, 3-ジアミノベンゼン、4-[6-(4-メトキシビフェニル
 -4'-オキシ)ヘキシルオキシ]ー1, 3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-
 フルオロビフェニル-4'-オキシ)プロポキシ]ー1, 3-ジアミノベンゼ
 ン、1, 4-ジアミノ-3-[4-(4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキ
 5 シルオキシ]ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-[4-(4-アルキルフェニル
)シクロヘキシルオキシ]ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-(4-アルキル
 ターフェニル)オキシ]ベンゼン、1, 4-ジアミノ-(2-アルキル)ベンゼ
 ン、
 1, 4-ジアミノ-(2, 5-ジアルキル)ベンゼンおよび2-アルキルオキシ
 10 -1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノ安息香酸ドデシル、2, 4-ジ
 アミノ安息香酸オクチル、1, 5-ジアミノ-2-オクチルオキシカルボニルア
 ミノベンゼン。

なお、式(24)で表されるジアミン類において、式中の R^{22} または R^{23} を式
 (21)で表される基の項で既述した各種ステロイド系基から選ばれるものとし
 15 、以てステロイド系基を置換基として有するものとしたジアミン化合物も具体例
 の1部として示し得る。

次に、式(25)で表されるジアミン類の具体例としては以下のものを挙げる
 ことができる。

- 1-シクロヘキシル-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル
 20]シクロヘキサン、1-(4-メチルシクロヘキシル)-4-[4-(4-アミ
 ノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-プロピルシク
 ロヘキシル)-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シク
 ロヘキサン、1-(4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(4-アミノベ
 ンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-オクチルシクロヘ
 25 キシル)-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘ
 キサン、1-(4-デシルシクロヘキシル)-4-[4-(4-アミノベンジル
)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-ドデシルシクロヘキシル
)-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン

、1-シクロヘキシル-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-メチルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-オクチルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-デシルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-ドデシルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン。

これらのジアミン類は、その使用量が少ないかまたは該ジアミン類中に設けられた側鎖基が短い場合にはプレチルト角が小さくなってIPS素子に好適なものとなり、特にプレチルト角が3-8°程度の場合にはTN型TFE素子に好適である。なお、STN素子や強誘電性液晶素子の場合は更に大きなプレチルト角が要求される場合もあるが、この場合には側鎖基の長いジアミン類を用いればよい。

以上は飽くまでも式(22-1)～(22-4)、(23)、(24)および(25)で表されるジアミン類(以下、第1ジアミン化合物と称することがある。)の具体例を示したに過ぎないが、本発明に係るジアミン類はこれらに限定されることなく、本発明目的が達成される範囲内で他にも種々の態様が存在することは言うまでもない。

例えば、上記のジアミン類は、炭素数3以上の側鎖基を有する第1ジアミン化合物とさにあらざるジアミン化合物(以下、第2ジアミン化合物と称することがある。)を併用したものでよい。

第2ジアミン化合物としては、例えば既述の式(20)で表されるようなジアミン化合物を初め、下記に挙げるような芳香族系ジアミン化合物、脂環式系ジアミン化合物または脂肪族系ジアミン化合物を示すことができる。

芳香族系ジアミン化合物：

- 2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 6-ジアミノピリジン、
 ビス- (4-アミノフェニル) ジエチルシラン、ビス- (4-アミノフェニル)
 ジフェニルシラン、ビス- (4-アミノフェニル) エチルホスフィンオキサイド
 5、ビス- (4-アミノフェニル) -N-ブチルアミン、N, N-ビス- (4-ア
 ミノフェニル) -N-メチルアミン、N- (3-アミノフェニル) -4-アミノ
 ベンズアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフ
 ェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス (3-
 アミノフェニル) プロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、3
 10、3'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-
 フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、p-フェニ
 レンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-キシレン
 ジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、2, 4-ジアミ
 ノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、1, 2-ビス (3-ジアミノフェニル
 15) エタン、1, 1-ビス (3-ジアミノフェニル) エタン、4, 4'-ジアミノ
 ジフェニルヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキ
 サフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ
 ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジ
 アミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、
 20 1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス [4- (4-
 アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノ
 キシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニ
 ル] エタン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン
 、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-
 25 ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、4, 4'-ビス (4-
 アミノフェノキシ) ジフェニルケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フ
 ェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド
 、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ベンゼン、1, 4-

- ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ベンゼン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ビフェニル、1, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] シクロヘキサン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] シクロヘキサン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] シクロヘキサン、
- 5 ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (2-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-カルバモイル-4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-
- 10 ス- (3-スルファモイル-4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- (3-カルボキシ-4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-スルファモイル-4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (3-カルボキシ-4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、
- 15 1, 3-ビス [2, 2- {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロイソプロピル] ベンゼン、2, 4-ビス (β -アミノ-t-ブチル) トルエン、ビス (p- β -メチル- γ -アミノペンチル) ベンゼン、ビス p- (1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル) ベンゼン、ビス (p- β -アミノ-t-ブチルフェニル) エーテル、ビス (4-アミノベンゾルオキシ) メタン、ビス (4-
- 20 アミノベンゾルオキシ) エタン、ビス (4-アミノベンゾルオキシ) プロパン およびビス (4-アミノベンゾルオキシ) シクロヘキサン等、

脂環式系ジアミン化合物：

- 1, 4-ジアミノジシクロヘキサン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシ
- 25 クロヘキシルメタン、ビス (2-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタン、イソホロンジアミン、2, 5-ビス (アミノメチル) -ビスシクロヘプタン、2, 6-ビスアミノメチル-ビスシクロヘプタン、2, 3-ジアミノビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 5-ジアミノビスシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-

ジアミノビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 7-ジアミノビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 3-ジアミノ-7-アザビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-アザビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ-7-アザビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 3-ジアミノ-7-チアビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-チアビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ-7-チアビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 3-ジアミノビスクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノビスクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 6-ジアミノビスクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノビスクロ [2, 2, 2] オクタン-7-エン、2, 5-ジアミノ-7-アザビスクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノ-7-オキサビスクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 5-ジアミノ-7-チアビスクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 6-ジアミノビスクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノアザビスクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノオキサビスクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノチアビスクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 6-ジアミノビスクロ [3, 2, 2] ノナン、2, 6-ジアミノビスクロ [3, 2, 2] ノナン-8-エン、2, 6-ジアミノ-8-アザビスクロ [3, 2, 2] ノナン、2, 6-ジアミノ-8-オキサビスクロ [3, 2, 2] ノナン、2, 6-ジアミノ-8-チアビスクロ [3, 2, 2] ノナン等、脂肪族系ジアミン：

20 エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、およびアルキレン基の中に酸素原子を有するアルキレンジアミン等のジアミン等。

これらの第2ジアミン化合物の内、脂肪族系ジアミンは多量に併用すると液晶分子の配向性に悪影響を及ぼすことがあるので、その使用量はかかる悪影響を回避できる範囲内とすべきである。 また、これらの第2ジアミン化合物は液晶素子の電気的性質の低下を避けるため、骨格中にエステル基やエーテル基等の酸素や硫黄を含まない構造のものであることが好ましい。

R^{2'} を与えるジアミン類において、第1ジアミン化合物と第2ジアミン化合物

の割合は前者の種類と要求されるプレチルト角によって一様でないが、一般に第1ジアミン化合物／第2ジアミン化合物（モル％）で表した場合100／0～1／99、好ましくは、100／0～10／90、更には、100／0～20／80が適する。

- 5 ポリマー成分の他の成分である式（3）のN置換ポリアミドは、アミド基（CONH）のHの一部または全部を1価の有機基で置換したポリアミドであり、置換しない場合のポリアミドに比べて、本発明の混合系とした場合に特に電気的特性が改善される。かかる構造の式（3）のポリアミドを式（1）および式（2）で表されるポリアミド酸と併用することにより本発明の課題を解決することが
10 できる。

- そのためには、該N置換ポリアミドにも炭素数3以上の側鎖基を有することが好ましい。N置換ポリアミドにこのような基を導入するには、R⁵またはR⁶に該側鎖基を導入する方法（第1方法）、ジカルボン酸に該側鎖基を導入する方法（第2方法）またはジアミンに該側鎖基を導入する方法（第3方法）があるが、
15 第1方法による場合は耐液晶性が悪くなりやすいので、第2または第3の方法が好ましい。

- なお、該側鎖基を有するジアミン成分を用いる方法（第3方法）によれば、分子中に側鎖基を安定して導入でき、特に既述の式（22-1）～（22-4）、（23）、（24）および（25）で表されるジアミン化合物は安定したプレチルト角を与えるため好ましく用いられる。
20

なお、前記3つの方法はそれぞれの単独適用にとどまらず、組み合わせて用い得ることは言うまでもない。

- 式（3）のR³を与えるジカルボン酸類は、芳香族系（複素環系を含む）、脂環式系（複素環系を含む）または脂肪族系（非環状）の何れの群に属するものであってもよいが、中でも環構造を有するものが液晶分子の配向性を良好に保つ上から好ましい。該環構造を有するジカルボン酸類は種類別に単独使用される他、
25 脂環式系と芳香族系のものが併用されてもよい。

脂肪族系（非環状）のもの（短鎖のものの方が好ましい）を用いる際には、こ

れを脂環式系又は／及び芳香族系のものと併用して用いることが好ましく、しかもその使用量は配向性に悪影響を与えない範囲内とすべきである。

さらに、 R^3 は液晶素子の電氣的性質の低下原因となり易いエステル基やエーテル基等の酸素や硫黄を含まない構造のものが好ましいが、これらの元素を含む構造であってもN置換ポリアミドの配合割合が小さい場合には上記影響が少なくなるのでさほど問題とはならない。

このような R^3 を与えるジカルボン酸類の具体例として、以下に示すものを挙げることができる。

マロン酸、蔞酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ムコン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸およびスベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸、

1, 1-シクロプロパンジカルボン酸、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、3, 4-ジフェニル-1, 2-シクロブタンジカルボン酸、2, 4-ジフェニル-1, 3-シクロブタンジカルボン酸、3, 4-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1, 2-シクロブタンジカルボン酸、2, 4-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1-シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロブテン-3, 4-ジカルボン酸、1, 1-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-(2-ノルボルネン)ジカルボン酸、ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-1, 4-ジカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-2, 3-ジカルボン酸、2, 5-ジオキソ-1, 4-ビスクロ[2. 2. 2]オクタンジカルボン酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、4, 8-ジオキソ-1, 3-アダマンタンジカルボン酸、2, 6-スピロ[3. 3]ヘプタンジカルボン酸、1, 3-ア

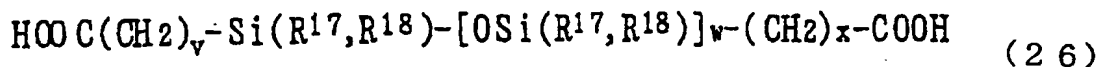
ダマンタン二酢酸、カンファール酸等の脂環式ジカルボン酸、

- o-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-アミノイソフタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、テトラメチルテレフタル酸、1, 4-
5 ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-アントラセンジカルボン酸、1, 4-アントラキノンジカルボン酸、2, 5-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 5-ビフェニレンジカルボン酸、4, 4'-ターフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルプロパンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ビベンジルジカルボン酸、4, 4'-スチルベンジカルボン酸、4, 4'-トランジカルボン酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、4, 4'-ジチオ二安息香酸、p-フェニレン二酢酸、3, 3'-p-フェニレンジプロピオン酸、4-カルボキシ桂皮酸、p-フェニレンジアクリル酸、3, 3'-[4, 4'-(メチレンジーp-フェニレン)]ジプロピオン酸、4, 4'-[4, 4'-(オキシジ-
15 p-フェニレン)]ジプロピオン酸、4, 4'-[4, 4'-(オキシジ-
p-フェニレン)]ジプロピオン酸、4, 4'-[4, 4'-(オキシジ-
p-フェニレン)]二酪酸、(イソプロピリデンジ-
p-フェニレンジオキシ)二酪酸、ビス(p-カルボキシフェニル)ジメチルシラン、1, 5-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、3, 4-フランジカルボン酸、4, 5-チアゾールジカルボン酸、2-フェニル-4, 5-チアゾールジカルボン酸、1, 2, 5-チアジアゾール-3, 4-ジカルボン酸、1, 2, 5-オキサジアゾール-3, 4-ジカルボン酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸、2, 6-ピリジンジカルボン酸、3, 4-ピリジンジカルボン酸、3, 5-ピリジンジカルボン酸、3, 6-ピリジンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸。なお、これらのジカルボン酸は酸ジハライドの形ののものであってもよい。
- 20
25

上記のジカルボン酸またはその酸ジハライド（以下ジカルボン酸類と称することがある。）は、特に直線的な構造のポリアミドを与えることが可能なジカルボン酸類であることが液晶分子の配向性を保つ上から好ましい。

- 5 これらの中でも、テレフタル酸、イソテレフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルプロパンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、2, 2-ビス（フェニル）プロパンジカルボン酸、4, 4'-ターフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸、あるいはそれらの酸ジハライド等が好ましく用いられる。
- 10

また、これらのジカルボン酸の1部を接着性を高める等のために、式（26）で表されるようなシロキサンジカルボン酸またはその酸ジクロライド類と共に用いてもよい。



- 15 （式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいシクロヘキシル基を示し、 v 、 w 、 x は1～5である。）

- R^3 を与えるジカルボン酸は前記具体例の他、炭素数3以上の側鎖基を設けたものについても具体例として示し得る。このようなジカルボン酸の例として、
- 20 式（27）または（28）で表されるものを示すことができる。



（式中、 X^2 は単結合、O、COO、NH、炭素数1～6のアルキレン、OCO、NHCO、CONH、Sまたは CH_2 、 R^{19} は炭素数3～20の炭化水素基も

しくはパーフルオロアルキル基または置換基を有してもよいステロイド系基を示す。)

上記ステロイド系基は、式(21)で表される基の項で既述した各種ステロイド系基が同様に参照される。

5



(式中、 R^{20} と R^{21} はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基を示すが、それらの合計の炭素数は4以上である。)

R^4 を与えるジアミン類については、式(2)の $\text{R}^{2'}$ に関連して前述した内容がそのまま適用出来る。

- 10 該ジアミン類中の有機基 R^5 と R^6 としては、脂肪族基系、芳香族基系、脂環式基系またはこれらの基を含み得る各種の基が可能であり、またこれらの環状基は複素環系やナフタレン等のような縮合系のものであってもよい。これらの例として、式(21)で示した基を挙げることも出来る。

- R^4 に炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン化合物を用いた場合、 R^5 または
15 R^6 に適する1価の有機基としては炭素数の比較的小さい有機基を用いることができる。

これらの1価有機基の具体例として、以下を挙げることができる。

- メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-
20 -ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチル
25 ルペンチル基、4-メチルペンチル基、イソヘキシル基、1-エチルペンチル基

、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-エチルペンチル基、2, 4-ジメチルヘキシル基、2, 3, 5-トリエチルヘプチル基等の直鎖状または分枝状アルキル基、

5 ビニル基、エチニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ペンテ
ン-4-イニル基、2-ノニル-2-ブテニル基、シクロプロピル基、シクロブ
チル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビスクロヘキシル基、シクロプ
ロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキ
シルメチル基、ビスクロヘキシルメチル基、2-シクロペンテ-1-イル基、
10 2, 4-シクロペンタジエ-1-イル基等の不飽和結合やシクロ環を有する有機基、

フェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基
、ビフェニル基、トリフェニル基、ターフェニル基、ベンジル基、ビフェニルメ
チル基、トリフェニルメチル基、ターフェニルメチル基、4-メチルベンジル基
15 、4-(tert-ブチル)ベンジル基、 α -メチルベンジル基、1-ナフチル
基、2-ナフチル基、9-アントリルメチル基、5-フェニル-2, 4-ペンタ
ジイニル基等の芳香環を有する有機基、

コレステリル、アンドロステリル、 β -コレステリル、エピアンドロステリル、
エリゴステリル、エストリル、11 α -ヒドロキシメチルステリル、11 α -ブ
20 ロゲステリル、ラノステリル、メラトラニル、メチルテストロステリル、ノレチ
ステリル、プレグネノニル、 β -シトステリル、スチグマステリル、テストステ
リル、酢酸コレステロールエステル等のステロイド骨格を有する有機基、

メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ
基、ヘキシルオキシ基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピ
25 ル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、エトキシ
メチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキ
シペンチル基、エトキシヘキシル基、ヘキシルオキシメチル基、ヘキシルオキシ
エチル基、ヘキシルオキシプロピル基、ヘキシルオキシブチル基、ヘキシルオキシ

- シペンチル基、ヘキシルオキシヘキシル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、
ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、4-メトキシベンジル基、フェノキシ
メチル基、ベンジルオキシメチル基、ビフェニルオキシメチル基、ナフチルオキ
シメチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基
5、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、フルフ
リル基、(3-フリル)メチル基、オキシラニルメチル基、2-メチルオキシラ
ニルメチル基、2-オキセタニルメチル基、3-オキセタニルメチル基、オキシ
ラニルメチル基、ジオキサラニルメチル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイ
ル基、メトキシカルボニル基、フェニルメトキシカルボニル基等の酸素含有の有
10 機基、
トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、n-パーフルオロプロピル基、
n-パーフルオロブチル基、n-パーフルオロペンチル基、n-パーフルオロヘ
キシル基、n-パーフルオロヘプチル基、n-パーフルオロオクチル基、n-パ
ーフルオロノニル基、n-パーフルオロデシル基、n-パーフルオロウンデシル
15 基、n-パーフルオロドデシル基、n-パーフルオロトリデシル基、n-パーフ
ルオロテトラデシル基、n-パーフルオロペンタデシル基、n-パーフルオロヘ
キサデシル基、n-パーフルオロヘプタデシル基、n-パーフルオロオクタデシ
ル基、n-パーフルオロノナデシル基、n-パーフルオロエイコシル基、4-ト
リフルオロメチルベンジル基等のハロゲン含有の有機基、
20 アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノブチル基、アミノ
ペンチル基、アミノヘキシル基、アミノヘプチル基、アミノオクチル基、アミノ
ノニル基、アミノデシル基、アミノウンデシル基、アミノドデシル基、アミノト
リデシル基、アミノテトラデシル基、アミノペンタデシル基、アミノヘキサデシ
ル基、アミノヘプタデシル基、アミノオクタデシル基、アミノノナデシル基、ア
25 ミノエイコシル基、2-アミノイソプロピル基、3-アミノイソブチル基、2-
ピリジルメチル基、3-ピリジルメチル基、4-ピリジルメチル基、2, 2, 6
, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル基、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル
-4-ピペリジニル基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(2-プロペニル

- ）－４－ピペリジニル基、１－メチルー２，５－ジオキソ－３－ピロリジニル基、（１，２，３，６－テトラヒドロ－１，３－ジメチルー２，６－ジオキソ－７－Ｈ－プリン－７－イル）メチル基、シアノ基、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノフェニル基、シアノビフェニル基、シアノターフェニル基、シアノベンジル基、シアノフェニルメチル基、シアノビフェニルメチル基、シアノターフェニルメチル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、４－トリメチルシリルベンジル基、ジメトキシホスフィニルメチル基、ジエトキシホスフィニルメチル基等の窒素、ケイ素またはリン含有の有機基。
- 10 これらの中でもメチル基、エチル基、*n*－プロピル基、*n*－ブチル基、*n*－ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*－ブチル基、*tert*－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*－ペンチル基、ビニル基、エチニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、１，３－ブタジエニル基、２－ペンテニル基、２－ペンテン－４－イニル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等の脂肪族系基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、２－シクロペンテン－１－イル基、２，４－シクロペンタジエン－１－イル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ステロイド系等の脂環式系基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、９－アントラキルメチル基等の芳香族系基を用いることが好ましい。
- 15
- 20

これらの１価有機基は、同じ炭素数のものであれば鎖状基よりも環状基の方が好ましい。

- 本発明に係る R^5 、 R^6 を与える１価の有機基はこれらに限定されることなく、本発明の目的が達成される範囲内で他にも種々の態様が存在することは言うまでもない。 また、これらの１価の有機基は単独で、または２以上を組み合わせ
- 25
- 用いることができる。

N置換ポリアミドにおいて、上記１価有機基の置換率は３０％以上、好ましくは５０％以上、さらに好ましくは７０％以上が適する。 該置換率が５０％未満

では、液晶表示素子の電気的特性面で効果がでにくい。

上記のN置換ポリアミドは、以下に示す2方法の何れかにより得ることができる。その1つは予めアミノ基 (NH_2) のHを有機基の R^5 および/または R^6 で置換したジアミン化合物とジカルボン酸を反応させる方法であり（以下、前置換
5 法と称することがある）、他の1つはジアミン化合物とジカルボン酸を反応させ、かくして得られるポリアミド結合のアミド基 (CONH) のHを有機基の R^5 および/または R^6 で置換する方法である（以下、後置換法と称することがある）。

上記の方法はいずれも適用可能ではあるが、後者の方が反応性に優れ、高分子
10 量のポリマーが得られ易いので、膜自体の機械的性質が良く、配向性を付与するラビング工程で膜が削られたり、液晶分子の配向性が乱れる等の欠点を回避でき好ましい。

前置換方法に係る置換ジアミン化合物は、公知の有機合成法、例えばジアミンとプロピルアルデヒドもしくはベンズアルデヒド等のアルデヒド類またはメチル
15 エチルケトンもしくはシクロヘキサノン等のケトン類とを脱水縮合させて得たイミンの二重結合を還元する方法、ジアミンとアセチルクロリドや安息香酸クロリド等の酸ハライド類を反応させて得たアミドのカルボニル基を水素化リチウムアルミニウム等で還元する方法、およびN-メチルアニリン、N, N-ジフェニルアミンまたはN-メチル-3-アミノトルエン等のN-置換アニリン類とホルム
20 アルデヒドを酸触媒の存在下で反応させ、N, N'-置換ジアミノジフェニルメタン類を得る方法等を参照することにより容易に得られる。

後置換方法は、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドまたはN, N-ジメチルアセトアミド等の溶媒に溶解したポリアミドを、水素化ナトリウム、水素化化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはトリエチルアミン等の塩基の存在下、 R^5-Cl 、 R^5-Br 、 R^5-
25 I 、 R^6-Cl 、 R^6-Br または R^6-I 等のハロゲン化物と反応させることにより行われるが、該反応性が低い場合には、アミド基 (CONH) のHを水素化ナトリウムやブチルリチウム等を作用させることにより予め引き抜き、しかる

後上記のハロゲン化物と反応させることが好ましい。

N置換ポリアミドを製造する際には、いずれにしてもこのように置換ジアミン化合物（前置換方法の場合）またはジアミン化合物（後置換方法の場合）とジカルボン酸類を反応させる必要があるが、この反応は上記の各成分を必要に応じそれぞれ (PhO)₃P、(PhO)PCl₂、PhPOCl₂ もしくは (C₃H₇)₃P(O)O 等の縮合剤、ピリジン、必要によりジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドもしくはN,N-ジメチルアセトアミド等の溶媒の存在下、20～300℃の範囲で反応させることにより行うことができる。

- 10 この反応性が低い場合には、ジカルボン酸に換えてジカルボン酸ハライドを用いたり、ジアミン類に換えてN,N'-ジアセチルジアミンやN,N'-ビス（トリメチルシリル）ジアミンを使用してもよい。

- 15 上記反応によりN置換ポリアミド（前置換方法の場合）または中間生成物のポリアミド（後置換方法の場合）が得られるが、これらのポリマーは未反応の原料や縮合剤等を含んでいるため、水、メタノール、エタノールもしくはイソプロパノール等のアルコール類またはヘキサンもしくはヘプタン等の炭化水素類等の中に少しずつ投入してポリマーを析出させ、析出したポリマーを次いで濾過、洗浄および乾燥するか、必要によりこれらの析出－濾過－洗浄－乾燥の操作を繰り返すことにより精製ポリマーとすることが好ましい。

- 20 本発明のポリマー成分は、式（１）、（２）および（３）で表されるポリマーを必須成分として含有するものである。

- 各ポリマーの含有割合は、ポリマー成分の総量に基づき式（１）のポリマーが10～99.8%（重量）、式（２）および式（３）のポリマーが合わせて0.2～90重量%、好ましくは式（１）のポリマーが40～98%、式（２）および式（３）のポリマーが合わせて2～60重量%、さらに好ましくは式（１）のポリマーが60～98%、式（２）のポリマーと式（３）のポリマーをそれぞれ1～39%であることが適する。

式（１）のポリマーは10%以下の含有割合で用いられると、特に電気的特性

で効果が出にくくなる。式(2)のポリアミド酸Aは、0.1%より少ない含有割合で用いられると本発明の効果が小さくなり、また90%以上で用いられた場合にも本発明の効果が得難くなる。また、式(3)のN置換ポリアミドも、0.1%以下の含有割合で用いられると電気特性的に効果が少なくなり、また90%を超えて用いられると液晶分子の配向性、印刷性（特にはじき性）または電気特性面で問題が出てくるため好ましくない。

本発明のワニス組成物は、このようなポリマー成分に加え本発明の特性を損なはない範囲で他のポリマー（以下、第3ポリマーと称することがある。）を含んでもよい。第3ポリマーの含有割合は、一般にポリマーの総量に基づき50重量%以下、好ましくは25重量%以下とすることが本発明の特性を保つ上から望まれる。

第3ポリマーの例として、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアミドイミドのアミド基（CONH）のHを水素以外の基で置換したN置換ポリアミドイミド、可溶性ポリイミド（炭素数3以上の側鎖基を有するものが好ましい。）、アクリル樹脂またはエポキシ樹脂等を挙げることができるが、これらの中でもN置換ポリアミドイミドまたは可溶性ポリイミドが比較的好ましい。

本発明のワニス組成物は、このようなポリマー成分とこれを溶解する溶剤とを必須成分とし、ポリマー成分の全濃度（含有割合）は0.1～40重量%が適する。

ワニス組成物を基板に塗布する際には、膜厚調整のため組成物中の含有ポリマー成分を予め溶剤により希釈するという操作が必要とされることがあるが、ポリマー成分の濃度が40重量%を超えると組成物の粘度が高くなり過ぎ、溶剤を加えても組成物との混合が不良となり所望の希釈が得られない等の弊害を生ずることがあるので好ましくない。スピンナー法や印刷法の場合には膜厚を良好に保つためには、通常10重量%以下とする事が多い。その他の塗布方法、例えばディッピング法では10重量%よりさらに低濃度とすることもあり得る。

一方、ポリマー成分の濃度が0.1重量%未満では、得られる液晶配向膜の膜厚が薄くなり過ぎると言う問題を生じ易い。

従ってポリマー成分の濃度は、通常のスピンナー法や印刷法等では0.1重量%以上、好ましくは0.5～10重量%程度が適する。しかし、ワニスの塗布方法によっては、更に希薄な濃度で使用してもよい。

本発明ワニス組成物において上記ポリマー成分と共に用いられる溶剤は、ポリマー成分を溶解する能力を持った溶剤であれば格別制限なく適用出来る。

かかる溶剤は、ポリアミド酸または可溶性ポリイミドの製造工程や用途方面で通常使用されている溶剤を使用することが可能であり、使用目的に応じて、適宜溶剤が選択される。

これらの溶剤の例として、ポリアミド酸、N置換ポリアミドに対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, Nジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドまたはγ-ブチロラクトン等を用いることができ、又、塗布性改善等を目的とした他の溶剤、例えば乳酸アルキル、3-メチル-3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキル又はフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジアルキル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、あるいはこれらのアセテート類等のエステル化合物系を挙げることができる。

このようにして得られる本発明ワニス組成物は、主にTF-T用液晶配向膜の形成にとって好適なものとなるが、適度なプレチルトを与えることができることから通常の90°TN素子用、STN素子用、強誘電性液晶用または反強誘電性液晶素子用の液晶配向膜を形成するに際しても有用であり、さらに液晶表示素子としての電気特性に優れることから、保護膜や絶縁膜等にも使用することができる。

。

液晶配向膜を形成させる場合は、ワニス組成物を基板上へ塗布する工程、これに続く乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程により行われている。

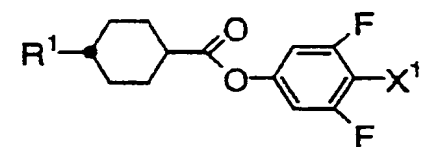
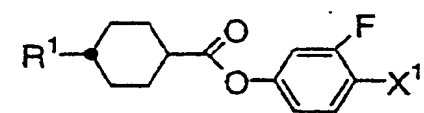
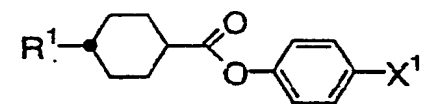
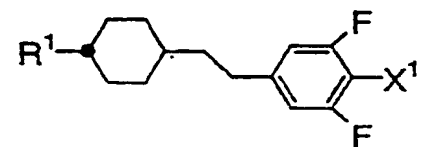
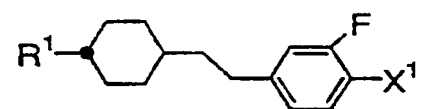
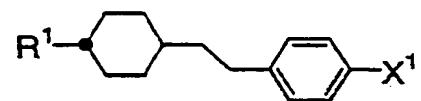
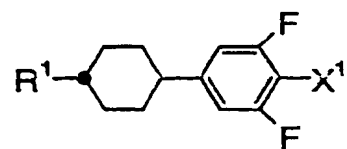
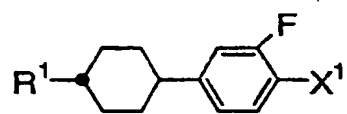
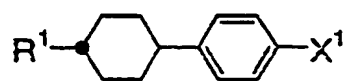
- 5 塗布工程の方法としてスピナー法、印刷法、ディッピング法または滴下法等が一般に知られているが、これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。 また、乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程の方法として、オープンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法やホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られているが、これらの方法も本発明において同様に適用可能である。

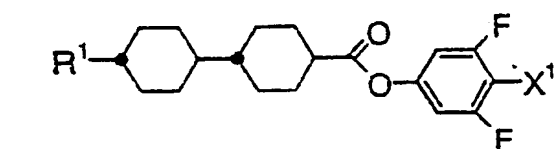
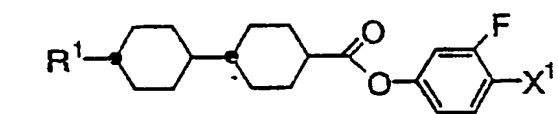
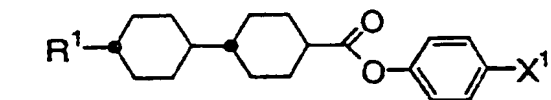
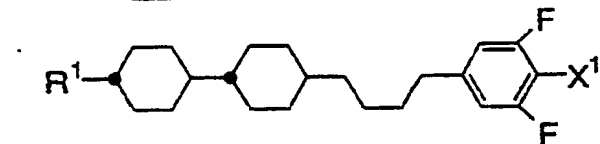
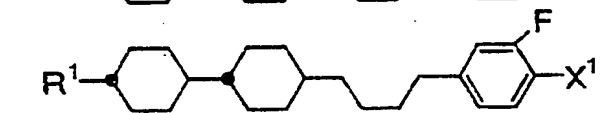
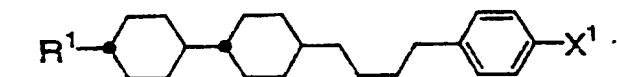
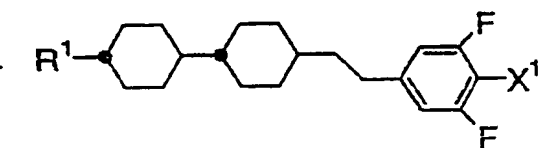
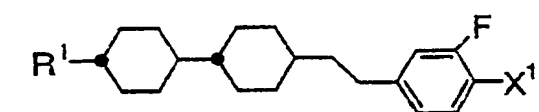
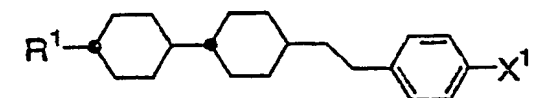
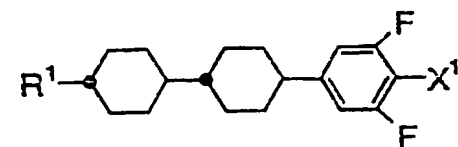
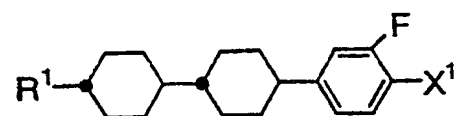
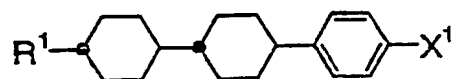
乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の比較的低温下で実施することが好ましく、また加熱処理工程は一般に150～300℃程度の温度下で行うことが好ましい。

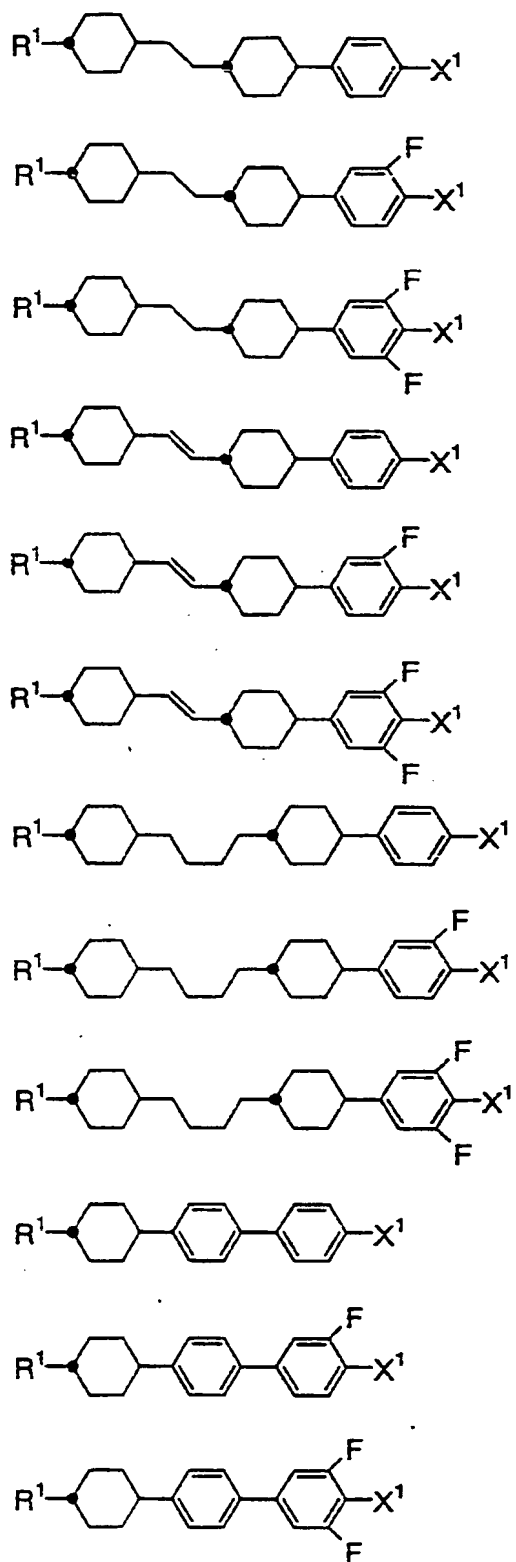
- 本発明のワニス組成物は、必要により各種の添加剤を含むことができる。 例
15 えば、イミド化の促進を望む場合にはかかる目的に沿った触媒を、塗布性の向上を望む場合にはかかる目的に沿った界面活性剤を、帯電防止の向上を必要とする場合は帯電防止剤を、また基板との密着性の向上望む場合にはシランカップリング剤やチタン系、エポキシ系等のカップリング剤を配合してもよい。

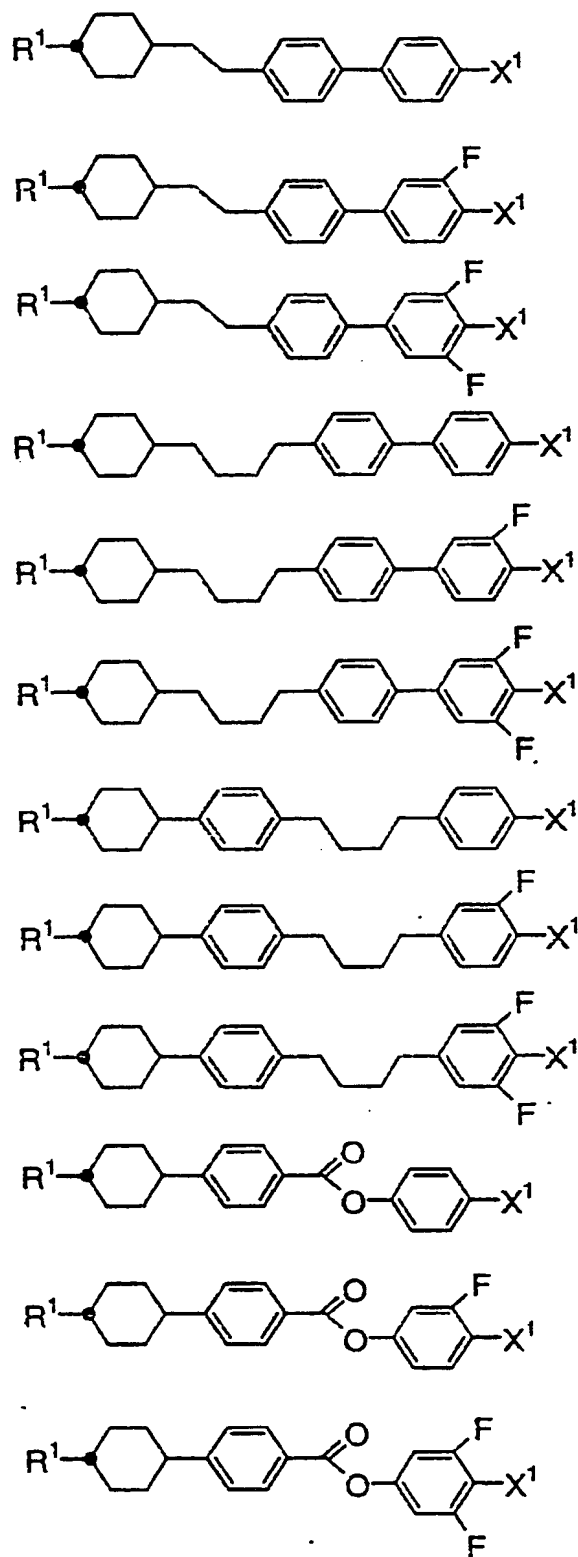
- 本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物としては、式(9)～(19)で表
20 される化合物群から選択される液晶性化合物を目的に応じて混合することにより得られる。 さらに、しきい値電圧、液晶相温度範囲、屈折率異方性、誘電率異方性および粘度等を調製する目的で公知の化合物を混合することもできる。 また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置き換えられていてもよい。

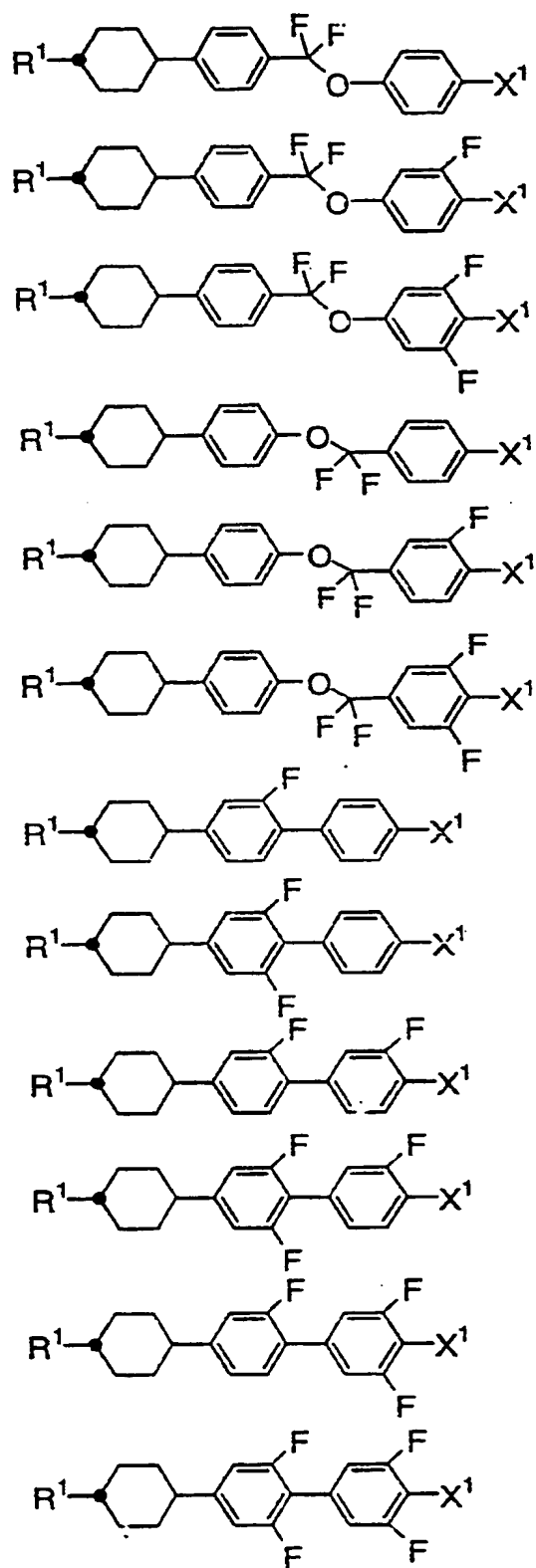
- 25 上記液晶性化合物の例として、式(9)～(11)については以下の化合物を挙げるることができる。

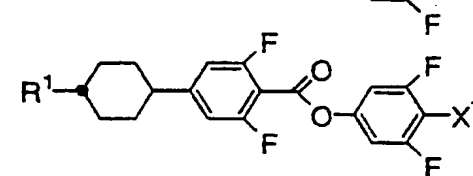
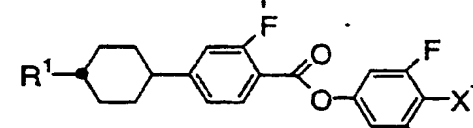
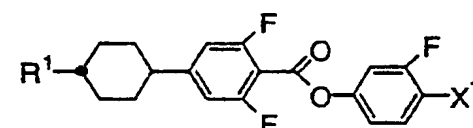
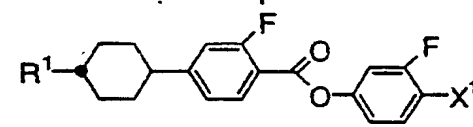
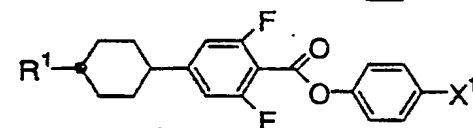
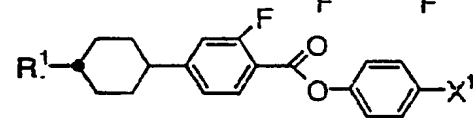
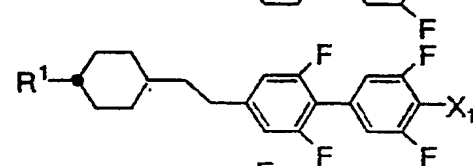
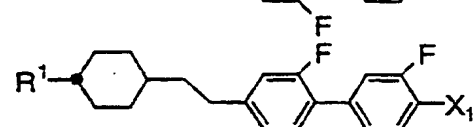
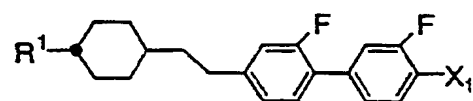
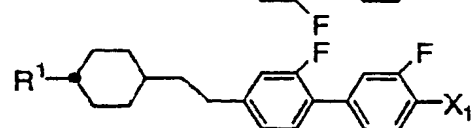
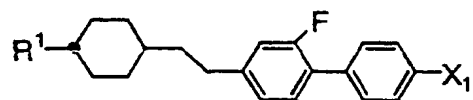
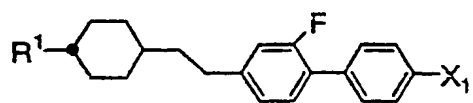


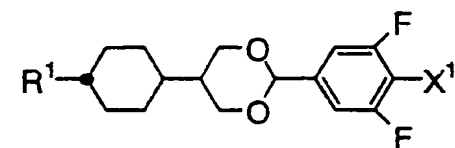
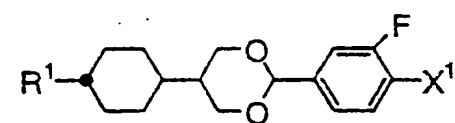
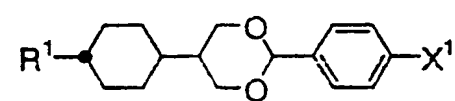
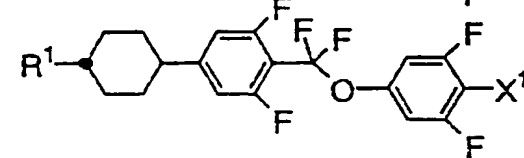
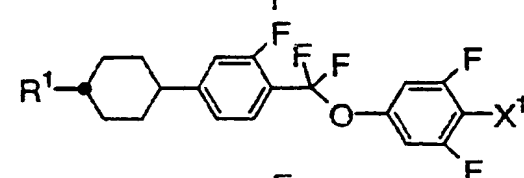
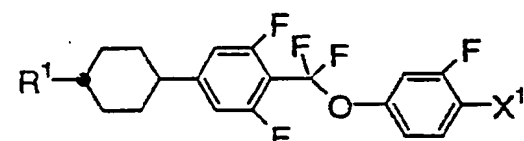
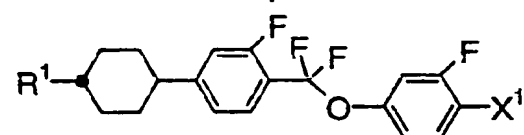
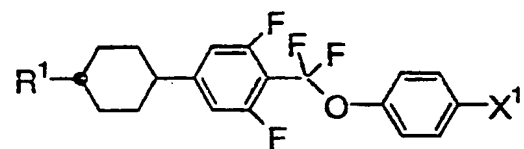
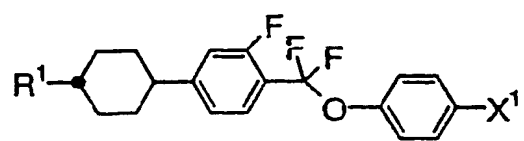


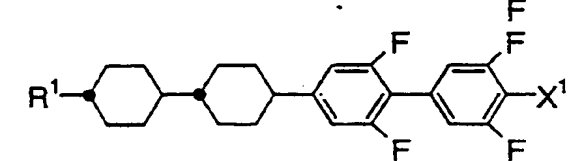
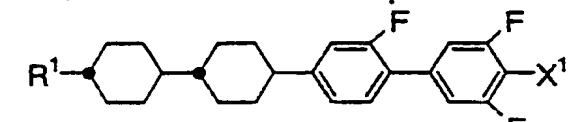
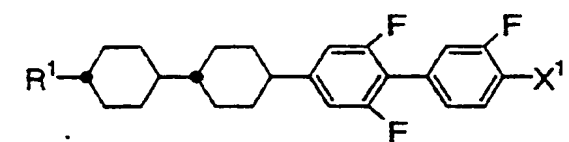
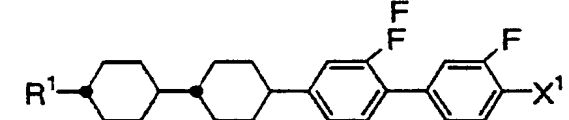
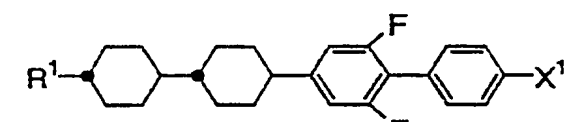
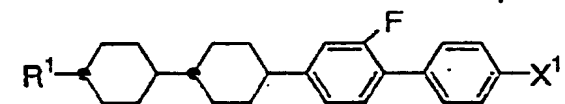
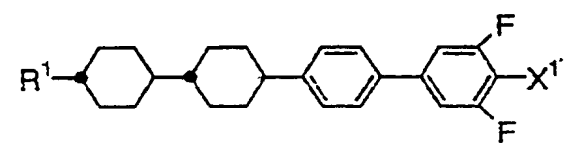
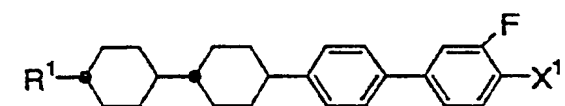
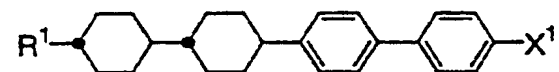
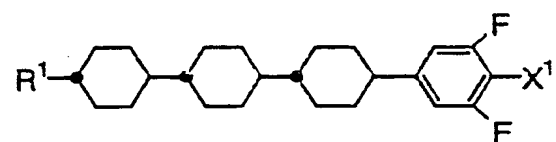
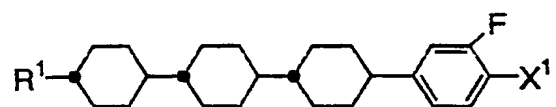
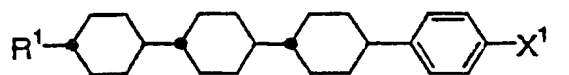


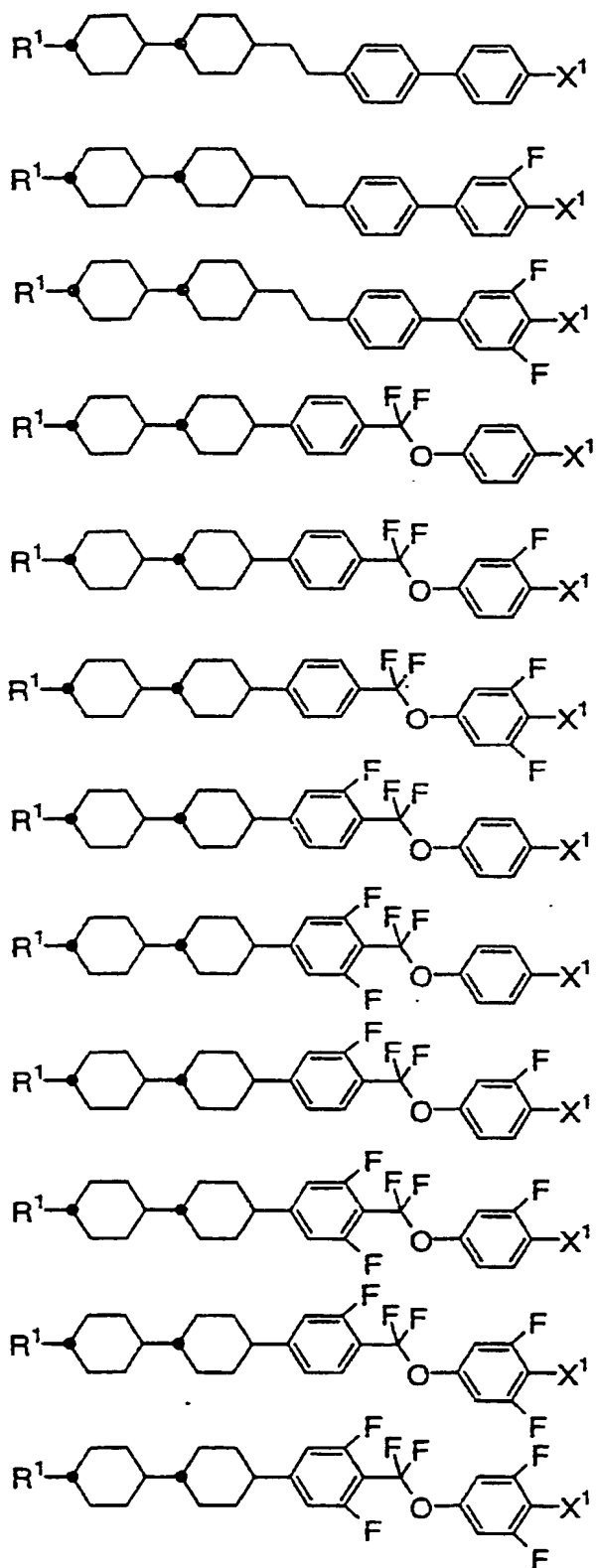












(式中、 R^1 および X^1 は前記と同様の意味を示す。)

式 (9) ~ (11) で表される化合物は誘電率異方性値が正の化合物であり、熱的安定性や化学的安定性が非常に優れており、特に電圧保持率の高い、または比抵抗値が大きいといった高信頼性が要求される TFT 用の液晶組成物を調製する

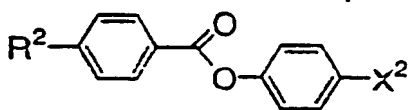
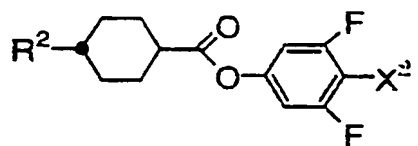
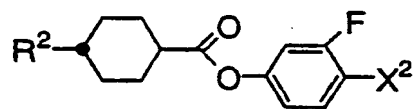
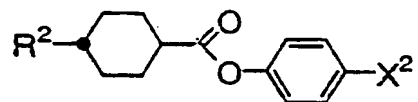
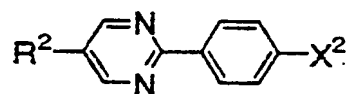
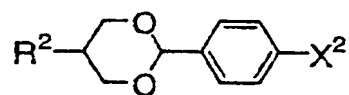
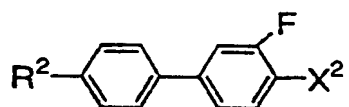
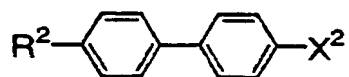
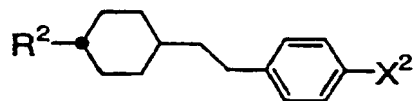
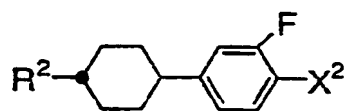
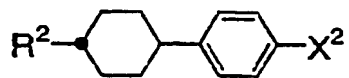
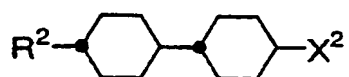
5 場合に極めて有用な化合物である。

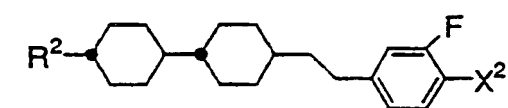
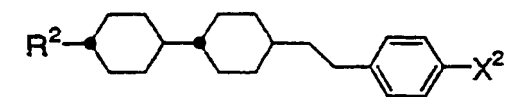
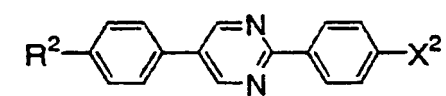
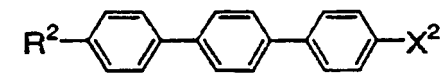
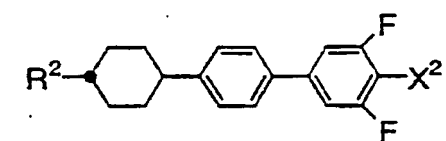
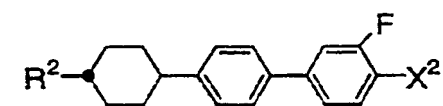
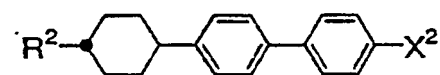
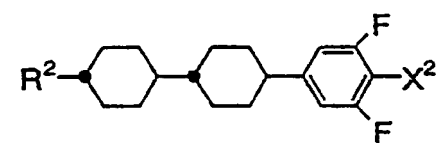
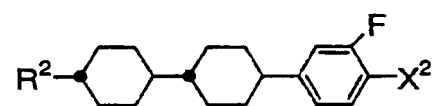
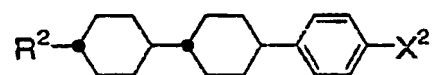
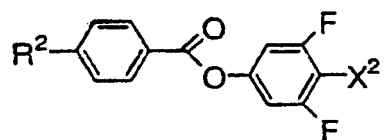
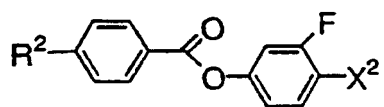
TFT 用の液晶組成物を調製する場合、式 (9) ~ (11) で表される化合物の使用量は、液晶組成物の全重量に対して 0.1 ~ 99.9 重量% の範囲で利用できるが、好ましくは 10 ~ 97 重量%、より好ましくは 40 ~ 95 重量% である。また、式 (17) ~ (19) で表される化合物を粘度調整の目的でさらに

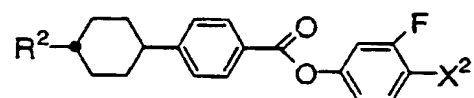
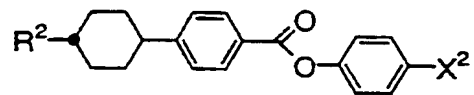
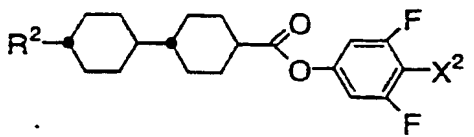
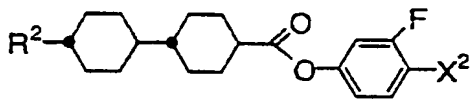
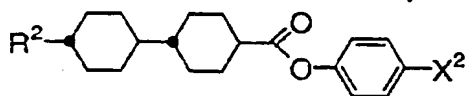
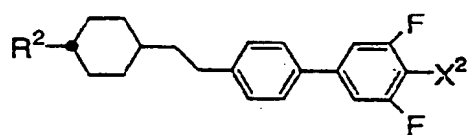
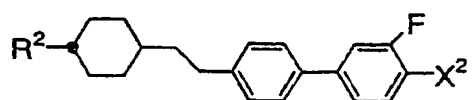
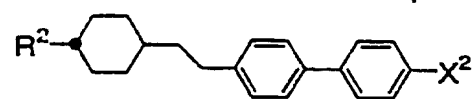
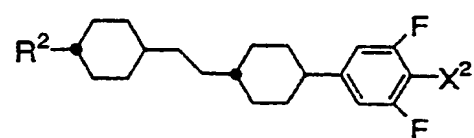
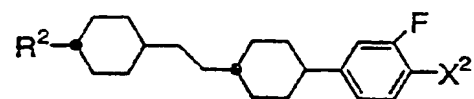
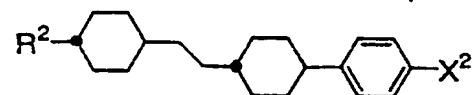
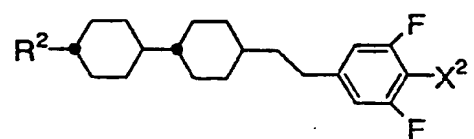
10 含有してもよい。

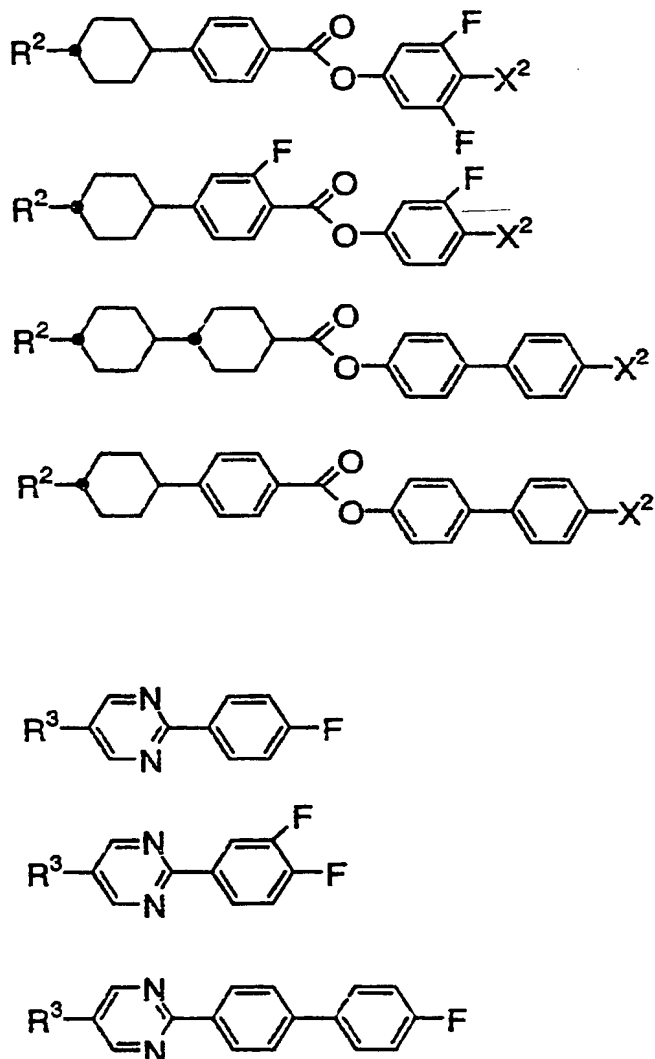
STN または TN 用の液晶組成物を調製する場合も一般式 (9) ~ (11) で表される化合物を使用することができるが、その使用量は 50 重量% 以下であることが好ましい。

次に、式 (12) および (13) については以下の化合物を挙げるこ
15 ことができる。









(式中、 R^2 、 R^3 および X^2 は前記と同様の意味を示す。)

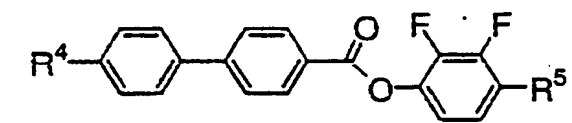
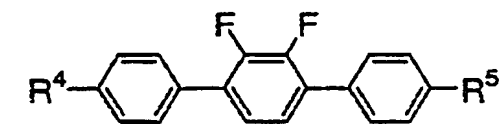
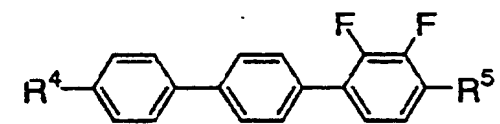
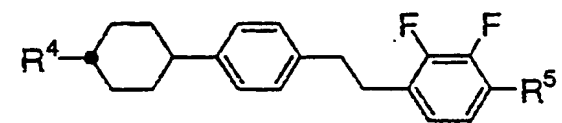
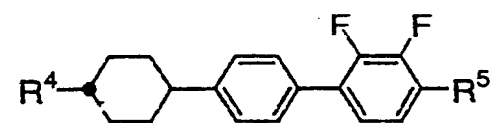
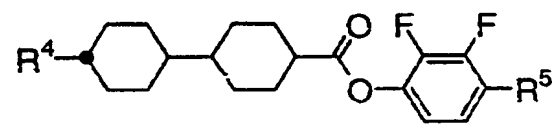
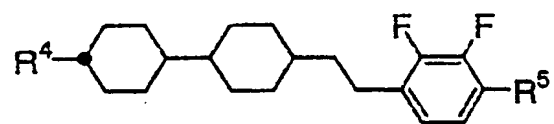
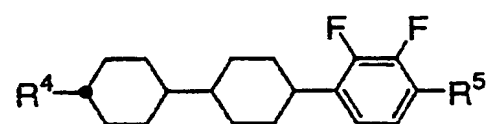
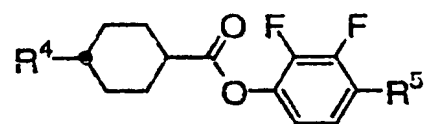
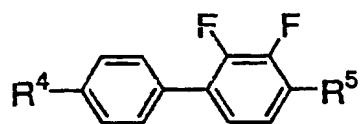
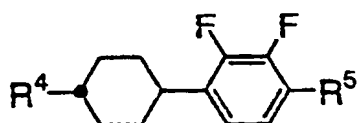
式(12)および(13)で表される化合物は誘電率異方性値が正でその値が
 5 大きく、特に液晶組成物のしきい値電圧を小さくする目的で使用される。また、
 屈折率異方性値の調整、透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的
 にも使用される。さらに、STNまたはTN用の液晶組成物の電圧-透過率特
 性の急峻性を改良する目的にも使用される。

式(12)および(13)で表される化合物は、STNおよびTN用の液晶組
 10 成物を調製する場合には、特に有用な化合物である。

液晶組成物中に式(12)および(13)で表される化合物の量が増加すると、液晶組成物のしきい値電圧は小さくなるが、粘度が上昇する。したがって、液晶組成物の粘度が要求値を満足している限り、多量に使用した方が低電圧駆動できるので有利である。STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合に、

5 式(12)および(13)で表される化合物の使用量は0.1～99.9重量%の範囲で使用できるが、好ましくは10～97重量%、より好ましくは40～95重量%である。

次に、式(14)～(16)については以下の化合物を挙げることができる。



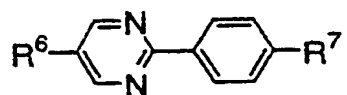
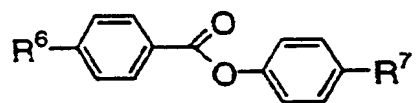
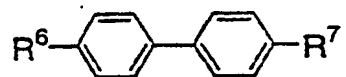
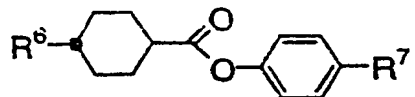
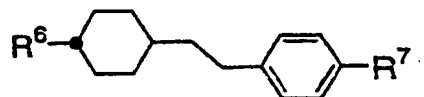
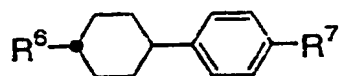
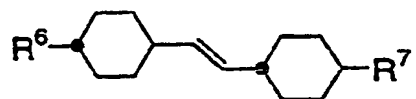
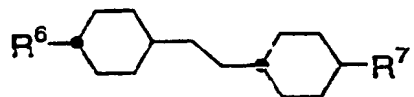
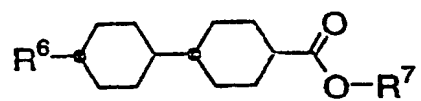
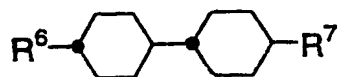
(式中、 R^4 および R^5 は前記と同様の意味を示す。)

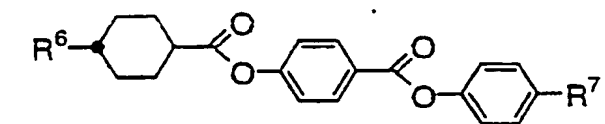
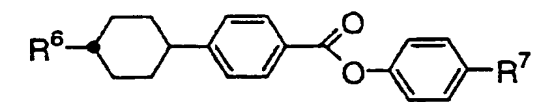
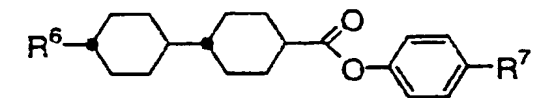
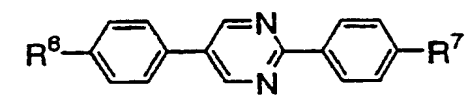
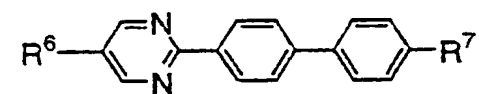
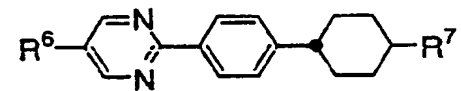
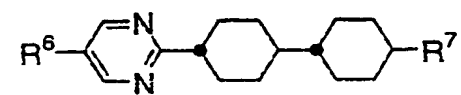
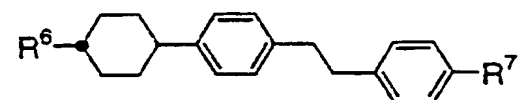
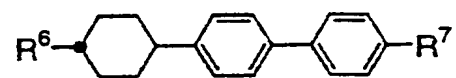
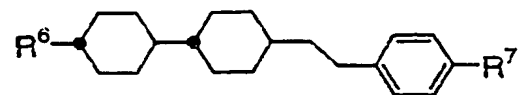
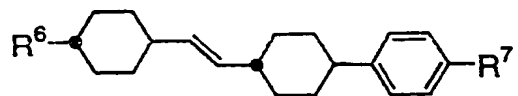
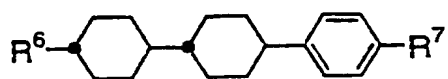
式(14)～(16)で表される化合物は、誘電率異方性値が負の化合物である。このうち、式(14)で表される化合物は2環化合物であるので、主としてしきい値電圧の調整、粘度調整または屈折率異方性値の調整の目的で使用され、式(15)で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値の調整の目的で使用され、また式(16)で表される化合物はネマチックレンジを広げる目的の他、しきい値電圧を小さくする目的および屈折率異方性値を大きくする目的で使用される。

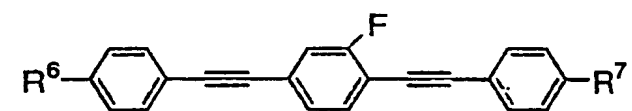
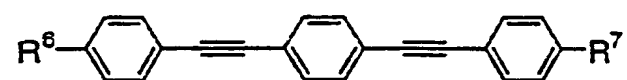
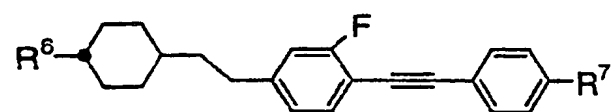
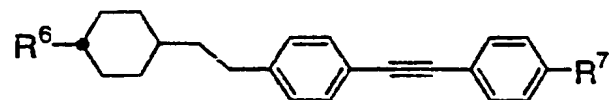
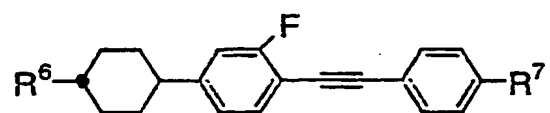
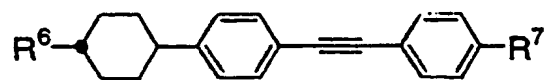
式(14)～(16)で表される化合物は主として誘電率異方性値が負の液晶組成物に使用される。その使用量を増加させると組成物のしきい値電圧が小さくなり、粘度が大きくなるので、しきい値電圧の要求値を満足している限り少なく使用することが望ましいが、誘電率異方性の絶対値が5以下であるので、40重量%より少なくなると電圧駆動ができなくなる場合がある。

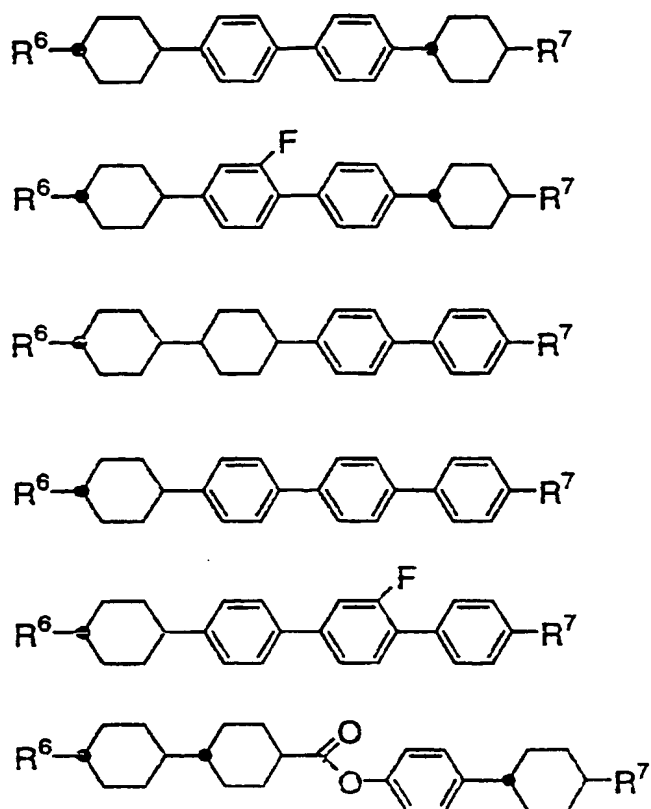
式(14)～(16)の化合物の使用量は、誘電率異方性値が負であるTF-T用の組成物を調製する場合には40重量%以上、好ましくは50～95重量%が適する。また弾性定数をコントロールし、組成物の電圧－透過率曲線を制御する目的で、式(14)～(16)で表される化合物を誘電率異方性値が正である組成物に混合する場合もあるが、この場合の使用量は30重量%以下が好ましい。

次に、式(17)～(19)については以下の化合物を挙げることができる。









(式中、 R^6 および R^7 は前記と同様の意味を示す。)

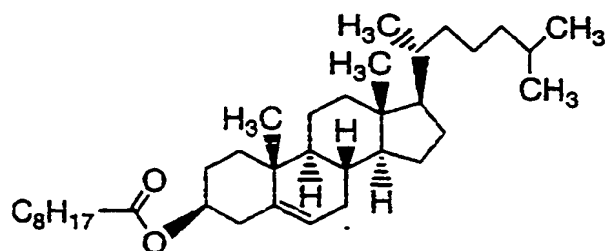
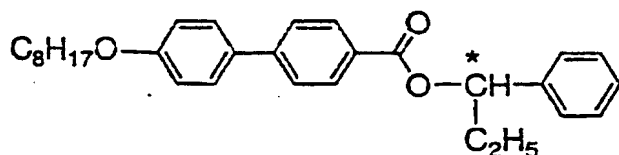
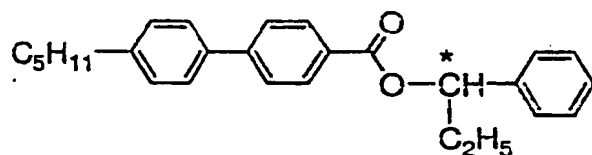
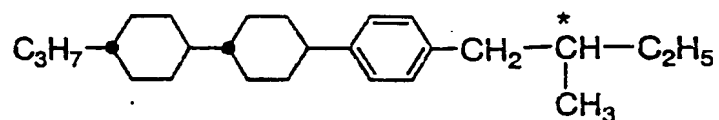
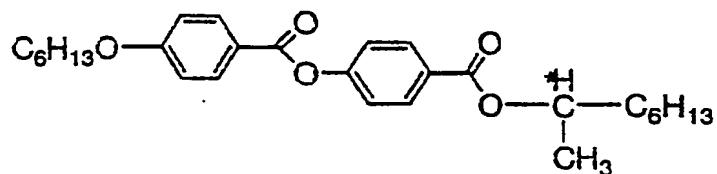
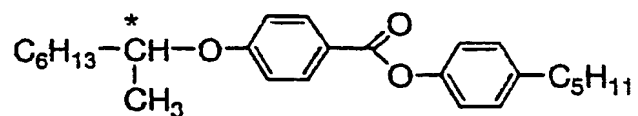
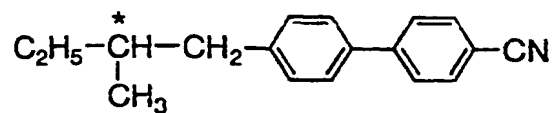
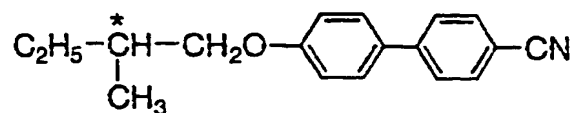
- 式 (17) ~ (19) で表される化合物は、誘電率異方性の絶対値が小さく、中性に近い化合物である。このうち、式 (17) で表される化合物は主として粘度調整または屈折率異方性値の調整の目的で使用され、また式 (18) および
- 5 (19) で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。

式 (17) ~ (19) で表される化合物の使用量を増加させると液晶組成物のしきい値電圧が大きくなり、粘度が小さくなるので、液晶組成物のしきい値電圧が要求値を満足している限り多量に使用することが望ましい。

- 10 TFT用の液晶組成物を調製する場合に、式 (17) ~ (19) で表される化合物の使用量は好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下が適する。また、STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合には、式 (17) ~ (19) で表される化合物の使用量は好ましくは70重量%以下、より好ま

しくは60重量%以下が適する。

また、本発明の液晶表示素子では、OCB (Optically Compensated Birefringence) モード用液晶組成物等の特別な場合を除き、液晶組成物のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ (reverse twist) を防ぐ目的で、通常、光学活性化合物を添加する。 5 このような目的で公知のいずれの光学活性化合物も使用できるが、好ましい例として以下の光学活性化合物を挙げることができる。



本発明の液晶表示素子に使用される液晶組成物は、通常これらの光学活性化合物を添加してねじれのピッチを調整する。ねじれのピッチは、TFT用およびTN用の液晶組成物であれば40～200 μmの範囲に、STN用の液晶組成物

であれば6～20 μm の範囲に、また双安定TN (Bistable TN) モード用の場合は1.5～4 μm の範囲にそれぞれ調整するのが好ましい。

なお、ピッチの温度依存性を調整する目的で、2種以上の光学活性化合物を添加してもよい。

- 5 本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物はそれ自体慣用な方法、例えば種々の成分を高温度下で互いに溶解させる方法等により一般に調製することができる。また、本発明の液晶表示素子は、用いる液晶組成物中に必要により適当な添加物を加えることによって、意図する用途に応じた改良がなされ、最適化される。
- 10 このような添加物は当業者によく知られており、文献等に詳細に記載されているが、通常、液晶のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ (reverse twist) を防ぐためのキラルドーパ材 (chiral dopant) などが添加される。また、メロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノ系またはテトラジン系等の二色性色素を添加すれば、ゲストホスト (GH) モード液晶表示素子用の液晶組成物を得ること
- 15 もできる。

- 本発明に係る液晶組成物は、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したNCAPや、液晶中に三次元編み目状高分子を形成して作製したポリマーネットワーク液晶表示素子 (PNLCD) に代表されるポリマー分散型液晶表示素子 (PDLCD) の他、複屈折制御 (ECB) モードや動的散乱 (DS) モード液晶表示素子用にも好適に用いられる。
- 20

- 以下に実施例を示す。各実施例において、使用原料、溶剤、ポリマー等の成分は下記第1項参照の略号により表示し、各成分の量、割合ないし濃度は特に説明のない限り重量に基づく。またポリマー成分の合成は第2項参照の方法により、配向膜形成用のワニス組成物の調合は第3項参照の方法により、配向膜評価
- 25 用セルの作製は第4項参照の方法により、液晶セルの評価は第5項参照の方法によりそれぞれ行った。

1. 使用原料

1) テトラカルボン酸二無水物

ピロメリット酸二無水物 : PMDA

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 : CBDA

2) ジカルボン酸

テレフタル酸 : TPE

5 1, 4-ジカルボキシシクロヘキサン : DCCh

3) ジアミン化合物

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン : DPM

4, 4'-ジアミノジフェニルエタン : DPET

4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン : DPP

10 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル : DPEr

1, 1-ビス [4- (4-アミノフェニルメチル) フェニル]

- 4-n-ブチルシクロヘキサン : 4ChB1B

1, 1-ビス [4- (4-アミノフェニルメチル) フェニル]

シクロヘキサン : ChB1B

15 1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル]-4

- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサン : 5ChChBOB

4) 溶剤

N-メチル-2-ピロリドン : NMP

γ-ブチロラクトン : BL

20 ブチルセロソルブ : BC

5) ポリマー

ポリアミド酸A : PA酸A

ポリアミド酸B : PA酸B

ポリアミド : PA

25 N置換ポリアミド : NPA

2. ポリマー合成

1) ポリアミド酸の合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた 500 ml

四つ口フラスコに、DPM 4.8908 g と脱水NMP 120.0 g を入れ、乾燥窒素気流下に攪拌溶解した。反応系の温度を 5～70℃の範囲内に保ちながらPMDA 2.6902gとCBDA 2.4190gを添加して反応させ、その後、ブチルセロソルブ 70.0 g を添加し、24時間反応させ、ポリマー濃度が5%のポリアミド酸（PA酸B1）
5) ワニス 200 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は75000であった。

ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物を表1に示すような組み合わせとする以外は上記と同様にして、同表に示すような分子量のポリアミド酸（PA酸B2、A1～A4）を含むポリマー濃度5%のワニスをそれぞれ得た。

10 2) ポリアミドの合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた500 ml 四つ口フラスコに、TPA 3.2156 g、DPM 1.9185 g、4ChB1B 4.8655 g を入れ、これに脱水NMP 8.663 g とピリジン 9.33 g を加えて60℃にすることで均一溶液とした。これに亜リン酸トリフェニル 12.010 g、塩化リチウム 4 g
15、塩化カルシウム 12 g を順次加えた後100～140℃で2時間反応させた。得られた反応容液をメタノールで一回、純水で一回再沈した後減圧乾燥し、ポリアミド（PA1）を10 g 得た。このポリマーの分子量は150000であった。

ジカルボン酸とジアミン成分を表2に示すような組み合わせとする以外は上記と同様にして、同表に示すような分子量のポリアミド（PA2～PA4）をそれぞれ
20 得た。

3) N置換ポリアミドの合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた200 ml 四つ口フラスコに、ポリアミド（PA1） 5.026gと脱水NMP 26.39gを入れ、しばらく室温で攪拌を行った後に水素化ナトリウム 0.934gを加え、さらに40分間攪
25 拌を続けた。この溶液に沃化メチル 3.037 g を加えてさらに1時間反応させ、かくして得られた反応容液を前述の2)と同様にしてメタノールで一回、純水で一回再沈した後減圧乾燥し、N置換ポリアミド（NPA1）を得た。

ポリアミドと置換基を表3に示すような組み合わせとする以外は上記と同

様にして、同表に示すような分子量のN置換PA（NPA 2～5）をそれぞれ得た。なお、NPA 4では置換基付与化合物として臭化ベンジルを用いた。

【表 1】

表 1 : ポリアミド酸 A 及び B の組成

ポリマー	原 料 モ ル 分 率 (モル%)							分子 量
	テトラカルボン酸 二無水物		ジ ア ミ ン 成 分					
			式 (4)		式 (6)			
	PMDA	CBDA	DPM	DPEt	ChB1B	4ChB1B	5ChChBOB	
PA酸 B1	25	25	50					75000
PA酸 B2		50	50					50000
PA酸 A1	50		32.5				17.5	100000
PA酸 A2	50			20		30		60000
PA酸 A3	50			32.5			17.5	80000
PA酸 A4	50			20	30			150000

【表 2】

表 2 : ポリアミドの組成

ポリマー	原 料 モ ル 分 率 (%)						分子 量
	ジ・カルボン酸		ジ ア ミ ン 成 分				
			式 (4)		式 (6)		
	TPA	ChDC	DPM	DPEt	4ChB1B	5ChChBOB	
P A 1	50		32.5		17.5		150000
P A 2		50	32.5		17.5		83000
P A 3	50			32.5		17.5	200000
P A 4	50		32.5		17.5		135000

【表 3】

表 3 : N 置換ポリアミドの組成

ポリマー	原 料 モ ル 分 率 (%)						置 換 基	分 子 量
	ジ・カルボン酸		ジ ア ミ ン 成 分					
			式 (4)		式 (6)			
	TPA	ChDC	DPM	DPEt	4ChB1B	5ChChBOB		
NPA1	50	50	32.5	32.5	17.5	17.5	メチル	70000
NPA2			32.5		17.5		メチル	100000
NPA3	50				17.5		メチル	63000
NPA4	50		32.5		17.5		ベンジール	65000

3. 配向膜形成用ワニスの調合

1) ポリアミド酸ワニスの調合

前記の 2. 1) で得られたポリマー濃度 5 % のワニスを、ポリマー濃度が 3 % になるように希釈して配向膜形成用ワニスとした。

5 2) ポリアミドワニスの調合

前記の 2. 2) で得られたポリアミドを NMP で先ず溶解し、これに B C を加えてポリアミド : 5 %、NMP : 60 % および B C : 35 % からなるワニスを調合し、次いでこれを希釈してポリアミド濃度が 3 % の配向膜形成用ワニスとした。

10 3) N 置換ポリアミド単独の場合

上記 (ポリアミドワニスの調合) と同様にして調合した。

4) 混合系ワニスの調合

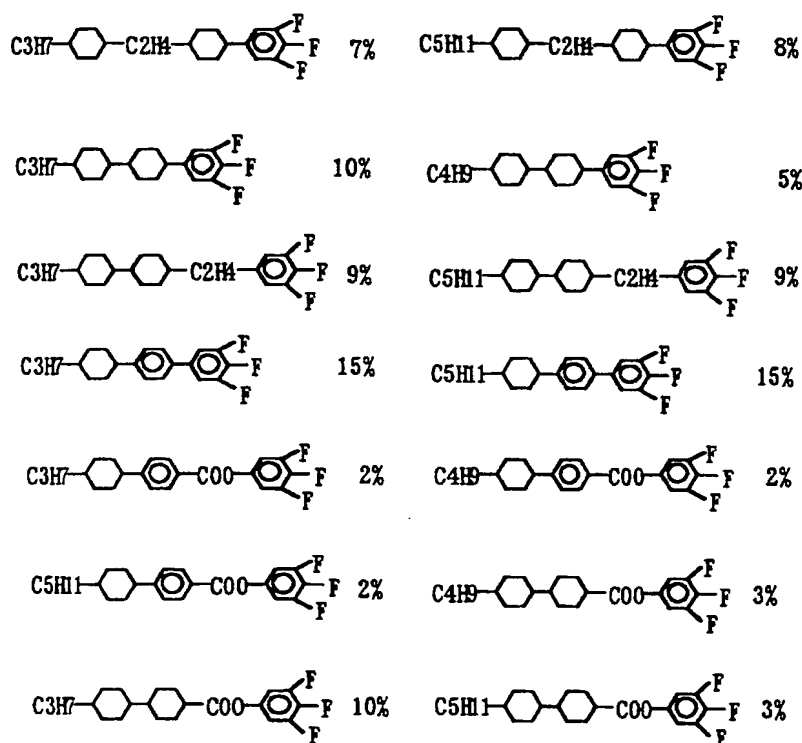
ポリマー成分毎に調合されたポリマー濃度が 5 % の個別ワニス溶液を、各実施例 (比較例を含む) に係る表においてポリマー組成欄に示された比率の下に先ず混合し、その後ポリマー濃度が 3 % になるように希釈して配向膜形成用ワニスとした。

4. 配向膜評価用セルの作製

1) 残留電荷および電圧保持率評価用セルの作製

透明電極（ITO付きガラス基板）上に前記の各塗布用ワニスをそれぞれスピ
ンナーにて塗布し、 80°C にて約5分間予備焼成した後、 200°C にて30
分間加熱処理を行い配向膜を形成した。配向膜形成後の基板表面をラビング装置
でラビングすることにより配向処理し、次いでその上に 7μ 用のギャップ材を散
布し、配向膜形成面を内側にして液晶注入孔を除く周辺部をエポキシ硬化剤でシ
ールして、ギャップ $7\mu\text{m}$ のアンチパラレルセルを作製した。

このセルに下記成分からなる液晶組成物（NI点： 81.3°C 、複屈折率：0.
092）を注入し、注入口を光硬化剤で封止し、UV照射して液晶注入孔を硬化
させ、次いで 110°C にて30分間加熱処理を行って残留電荷および電圧保持
率評価用セルとした。



2) 焼き付き評価用セルの作製

7μ 用のギャップ材を $9\mu\text{m}$ 用のギャップ材とし、液晶組成物をカイラル剤の
コレステリルノナノエートをさらに0.25%含むものとしかつアンチパラレル

セルを90°ツイストセルとした以外は上記残留電荷および電圧保持率評価用セルの作製の場合と同様にしてギャップ9 μ mのセルを作製、液晶組成物の注入およびこれに続く処理を行って焼き付き評価用セルとした。

3) プレチルト角測定用セルの作製

- 5 7 μ 用のギャップ材に換え20 μ 用のギャップ材を用いる以外は前記残留電荷および電圧保持率評価用セルの作製の場合と同様にしてセル厚20 μ のアンチパ
ラレルセルの作製、液晶組成物の注入およびこれに続く処理を行ってプレチルト
測定用セルとした。

5. 液晶セルの評価

10 1) 残留電荷の測定方法

- 図1はC-Vヒステリシス曲線を示す図、図2は電圧保持率の測定に用いられる回路図、図3はゲートパルス幅69 μ s、周波数60Hz、波高 \pm 4.5Vの時の矩形波 V_s 、および図2に示す回路のソースに V_s を印加し、オシロスコープより読みとった時の波形 V_d を示す図である。残留電荷は、図1に示したC-V特性を測定する方法により求めた。すなわち、液晶セルに50mV、1kHzの交流を印加し、さらに周波数0.0036Hzの直流(DC)の三角波を重畳させ、DC電圧を0V \rightarrow +10V \rightarrow 0V \rightarrow -10V \rightarrow 0Vと掃引し、図1に示すヒステリシスの幅を次式により残留電荷として測定した。残留電荷の測定は60℃で実施した。

20 残留電荷 (V) = ($|\alpha_1 - \alpha_2| + |\alpha_4 - \alpha_3|$) / 2

2) 保持率の測定方法

電圧保持率は、図2および図3が参照されるように、ゲート幅69 μ s、周波数60Hz、波高 \pm 4.5Vの矩形波(V_s)をソースに印加し、変化するドレイン(V_D)をオシロスコープより読みとり、後記により算出した。

- 25 仮に電圧保持率が100%とすると、 V_p は図3において点線で示す長方形の形になるが、通常は実線で示したように徐々に低下し0に近づく。

電圧保持率の算出方法としては、斜線の面積と破線の面積とより斜線部の面積の百分率をもって表したので、100%が最大値となる。電圧保持率の測定は

60℃で測定した。

3) 焼き付きの評価方法

前記により得られた焼き付き評価用セルに、直流電圧5Vを60℃にて3時間印加した。次いで、交流電圧4V（周波数0.01Hz）を室温にて印加し、
5 直交ニコル下で目視にて焼き付きの発生状況を評価した。焼き付きの評価は下記のようにして判定した。

○：焼き付き無し、△：焼き付き若干有り、×：焼き付き有り。

4) プレチルト角の測定方法

通常行われているクリスタルローテーション法にて測定した。

10 5) 塗布性の評価方法

前記配向膜評価用セルの作製時に実施したスピナーによる透明電極上へのワニス塗布時にハジキ性を評価した。判定基準は下記の通りである。

○：ハジキなし、△：基板周辺にハジキ発生、×：基板の中央部に集中またはその傾向有り。

15 6) 配向性の評価方法

プレチルト角を測定する際に用いたセルを偏光顕微鏡下で観察し、ドメインの有無で判定した。ドメインは△レベルでは実用的ではない。

○：ドメインなし。 △：ドメイン有り（少） ×：ドメイン有り（多い）。

比較例1～11

20 ポリマー成分として表4のポリマーの欄に示す各ポリマーを単独に含む濃度が3%のワニスを用い、前記4. 参照の方法により配向膜評価用のセルを作製し、得られたセルにつき前記5. 参照の方法により評価を行った。なお、配向性が悪いためプレチルト角の測定が不能となった試料については他の項目の評価を中止した。

25 表4の評価結果から明らかなように、本発明の範囲外である各ポリマーを単独で含有するワニスを配向膜材料とした場合には、液晶セルの特性のうち特に焼き付きや配向性が悪くなったり、液晶セル作製時の塗布性が悪くなるといった弊害が避けられない。

【表 4】

表 4：各種ポリマーの評価

比較例	ポリマー	評 価 項 目					
		プレチルト 角	電 圧 保持率	残 留 電 荷	焼き付 き	配向性	塗布性
		(°)	(%)	(mV)			
1	PA酸B1	1.0	98.0	180	×	○	○
2	PA酸A1	5.7	96.2	580	×	○	○
3	PA酸A2	2.8	96.5	630	×	○	○
4	PA酸A3	7.5	95.5	840	×	○	○
5	PA1	7.0	94.1	433	×	○	△
6	PA2	4.8	94.8	358	×	○	△
7	PA3	7.5	93.8	682	×	○	△
8	NPA1*1	測定不能	—	—	—	×	○
9	NPA2*1	測定不能	—	—	—	×	○
10	NPA3*1	測定不能	—	—	—	×	○
11	NPA4*1	測定不能	—	—	—	×	○

*1：当試料のプレチルトは、干渉ピークが出ず、計算不能となった（配向不良が原因と思われる）。

比較例 12～23

ポリマー成分をポリマー単独のものから表 5 のポリマー組成の欄に示すような 2 種類のポリマーの混合系のものに換える以外は比較例 1～11 と同様にしてワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った。

なお、上記のポリマー混合系は、ポリアミド酸 B に側鎖基を有するポリアミド酸 A を混合した第 1 群のものと（比較例 12～18）、ポリアミド酸 B にポリアミドまたは N 置換ポリアミドを混合した第 2 群のもの（比較例 19～23）に大別されるが、何れも本発明の範囲外のものである。

10 表 4 の評価結果から明らかなように、第 1 群のものでは電圧保持率と残留電荷

でかなり改善されてくるが、焼き付きでは未だ問題レベルにあることが判る。

一方、第2群のうち、ポリアミド酸Bにポリアミドを混合したもの（比較例22、23）では、さらに残留電荷が大きくなる上配向性にも難がある。またポリアミド酸BにN置換ポリアミドを混合したもの（比較例19、20、21）では残留電荷が小さく、焼き付きも良好であるが、液晶の配向性に難が残る。

【表5】

表5：比較例：混合系の評価

比較例	ポリマー組成 PA酸B/配合ポリアミド名 =配合比率（重量比）	評価項目					
		フレチ ル角	電圧 保持率	残留 電荷	焼き 付き	配向 性	塗布 性
		(°)	(%)	(mV)			
12	PA酸B1/PA酸A1=90/10	6.3	98.2	9	×	○	○
13	PA酸B1/PA酸A1=80/20	6.2	98.0	21	×	○	○
14	PA酸B1/PA酸A2=90/10	2.6	98.2	10	×	○	○
15	PA酸B1/PA酸A2=80/20	3.1	97.9	25	×	○	○
16	PA酸B1/PA酸A3=90/10	9.1	97.8	18	×	○	○
17	PA酸B1/PA酸A3=80/20	8.9	97.5	75	×	○	○
18	PA酸B3/PA酸A1=90/10	6.2	98.1	35	×	○	○
19	PA酸B1/NPA1=90/10	2.2	98.4	10	○	△	○
20	PA酸B1/NPA2=90/10	2.3	98.5	4	○	△	○
21	PA酸B1/NPA3=90/10	4.5	98.3	20	○	△	○
22	PA酸B1/PA1=90/10	1.8	97.5	121	×	△	○
23	PA酸B1/PA2=90/10	1.6	97.8	155	×	△	○

実施例1～6

ポリマー成分を本発明範囲内のもの、例えば表6のポリマー組成の欄に示すような3種類のポリマーの混合系のものに換える以外は比較例1～11と同様にし

てワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った。

表 6 の評価結果から明らかなように、何れの実施例も各評価項目にわたって優れた特性を示しており、バランスの取れた特性の液晶配向膜を与えることが判る。

5 【表 6】

表 6 : 実施例 : 混合系の評価

実施例	ワニス組成物(重量%)					評 価 項 目					
	PA酸	PA酸	PA酸	PA酸	NPA1	プリ チルト角	電 圧 保 持	残 留 電 荷	焼 き 付 き	配 向 性	塗 布 性
	B 1	B 2	A 3	A 4		(°)	率 (%)	(mV)			
1	90		5		5	8.2	99.2	4	○	○	○
2	85		5		10	9.2	98.9	6	○	○	○
3	80		5		15	9.5	98.8	9	○	○	○
4	—	85	5		10	8.5	98.3	13	○	○	○
5	—	80	10		10	9.5	98.0	22	○	○	○
6	80			5	10	2.4	98.5	4	○	○	○

実施例 6'、7～15

ポリアミド酸B、ポリアミド酸AおよびN置換ポリアミドについて、それらの種類と混合比率を変化させる以外は実施例 1～6 と同様にしてワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った。

- 10 表 7 の評価結果から明らかなように、何れの実施例も各評価項目にわたって優れた特性を示しており、バランスの取れた特性の液晶配向膜を与えることが判る。なお、実施例 6'、7、8 はプレチルト角が小さな値であることを示しているが、かかる結果は明らかにポリアミド酸Aの混合量が少ないことに起因している。

- 15 このことは、より大きなプレチルト角を望む場合にはポリアミド酸Aの混合量

を増大させればよいこと、換言すれば、プレチルト角の所望による調整はポリアミド酸Aの混合量よって行い得ることを示すものである。

【表 7】

表 7 : 実施例 : 混合系の評価

実 施 例	ワニス組成物(重量%)					評 価 結 果					
	PA酸	PA酸	NPA1	NPA2	NPA3	プリ チルト 角 (°)	電 圧 保持率 (%)	残 留 電 荷 (mV)	焼 き 付 き	配 向 性	塗 布 性
	B 1	A 2			(NPA4)						
6'	94	1	5			2.7	99.2	4	○	○	○
7	89	1	10			2.7	98.8	9	○	○	○
8	79	1	20			2.5	98.1	13	○	○	○
9	82	8	10			5.3	99.1	23	○	○	○
10	72	8	20			5.4	98.5	17	○	○	○
11	68	12	20			5.9	98.2	26	○	○	○
12	80	15	5			6.4	98.3	8	○	○	○
13	80	10		10		5.4	99.4	4	○	○	○
14	80	10			10	7.8	98.8	10	○	○	○
15	80	10			(10)	6.0	98.6	8	○	○	○

5 実施例 16～19、比較例 24～25

ポリアミド酸B1の濃度を一定にし、ポリアミド酸A1とN置換ポリアミドの混合比率を変化させる以外は実施例1～6と同様にしてワニスの調合、セルの作製および得られたセルの評価を行った（実施例16～19）。

10 なお、ポリアミド酸A1とN置換ポリアミドの何れかが混合比率0となる場合のワニスについても上記と同様にして評価を行った（比較例24～25）。

表8の評価結果から明らかなように、実施例16～19は各評価項目にわたって優れた特性を示しており、バランスの取れた特性の液晶配向膜を与えることが判る。

一方、比較例 24～25 は既述の比較例と同様な欠点を示した。

【表 8】

表 8：実施例及び比較例：混合系の評価

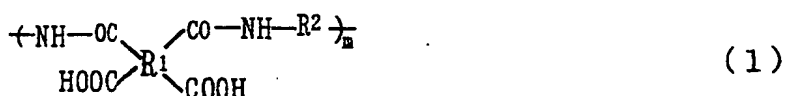
実施例 及び 比較例	ワニス組成物重量			評 価 項 目					
				プレ チルト角	電 圧 保 持	残 留 電 荷	焼 き 付 き	配 向 性	塗 布 性
	PA酸 B 1	PA酸 A 1	NPA3	(°)	率 (%)	(mV)			
比較例 24	80	20	0	6.2	98.0	21	×	○	○
実施例 16	80	16	4	6.0	98.6	16	○	○	○
実施例 17	80	12	8	5.9	98.8	13	○	○	○
実施例 18	80	8	12	5.6	98.8	17	○	○	○
実施例 19	80	4	16	5.4	99.0	18	○	○	○
比較例 25	80	0	20	5.1	98.5	20	○	△	○

産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明によれば液晶配向膜とした場合に望まれる残留電荷、電圧保持率および焼き付き等の電気的特性、プレチルト角、塗布性並びに配向性等と言った諸特性の向上を総合的かつバランスよく達成可能なワニス組成物を提供することができる。

請求の範囲

1. 式(1)で示されるポリアミド酸B、炭素数3以上の側鎖を有する式(2)
)で示されるポリアミド酸A、及び式(3)で示されるN置換ポリアミドを含む
 ポリマー成分と、このポリマー成分を溶解する溶剤とを含むワニス組成物であつ
 5 て、このワニス組成物はポリマー成分を0.1～40重量%含有していることを
 特徴とするワニス組成物。

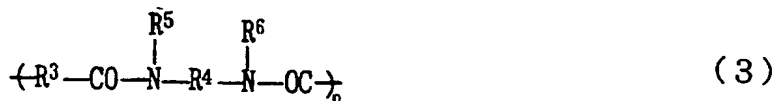


(式中、 R^1 はテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 R^2 はジアミン類由来の2価有機残基を示し、 m は自然数である。)

10



(式中、 $R^{1'}$ はテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、 $R^{2'}$ はジアミン類由来の2価有機残基を示し、該4価及び2価の有機残基は少なくとも何れかが炭素数3以上の側鎖を有しており、 m' は自然数である。)



- 15 (式中、 R^3 はジカルボン酸類由来の2価有機残基、 R^4 はジアミン類由来の2価有機残基を示し、 R^5 、 R^6 は1価の有機基又は水素を示すが1価の有機基の置換率が30%以上であり、更に該有機基は複数種のものであっても良く、 n は自然数である。)

2. ポリマー成分はその総量に基づき、式(1)で示されるポリアミド酸Bを
 20 10～99.8重量%、式(2)で示されるポリアミド酸Aと式(3)で示さ

れるN置換ポリアミドを合わせて0. 2～90重量%含むものである請求の範囲1に記載のワニス組成物。

3. ポリマー成分はその総量に基づき、式(1)で示されるポリアミド酸Bを40～98重量%、式(2)で示されるポリアミド酸Aと式(3)で示されるN置換ポリアミドをそれぞれ1～59重量%の範囲内で含むものである請求の範囲1に記載のワニス組成物。

4. 式(1)の R^1 は脂環式系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を必須成分として含むものである請求の範囲1～3の何れか1項に記載のワニス組成物。

5. 式(1)の R^1 はテトラカルボン酸類由来の R^1 の4価有機残基の総量に基づき脂環式系の同4価有機残基を10～100モル%含み、 R^2 は式(4)で示される残基の少なくとも1種を主成分として含むものである請求の範囲1～3の何れか1項に記載のワニス組成物。



(式中、Xは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ または $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ を示し、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、aとbはそれぞれ1～2、oは0～3であるが、oが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。)

6. 式(1)の R^1 はテトラカルボン酸類由来の R^1 の4価有機残基の総量に基づきシクロブタンテトラカルボン酸由来の4価残基を10～100モル%含み、 R^2 は4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルメチル)ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル]プロパンまたはビス[4-(4-アミノフェニルメチル)フェニル]メタン由来の2価の残基から選ばれる少なくとも1種の残基を主成分として含むものである請求の範囲1～3の何れか1項に記載のワニス組成物。

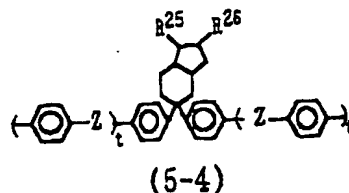
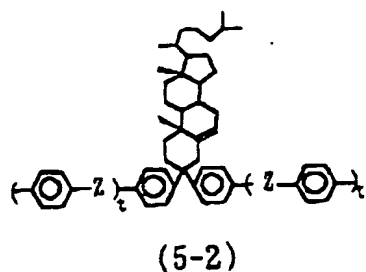
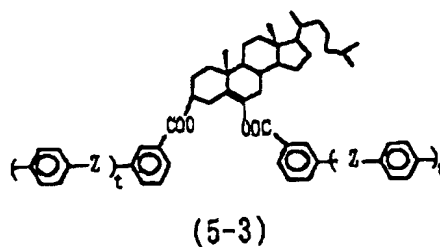
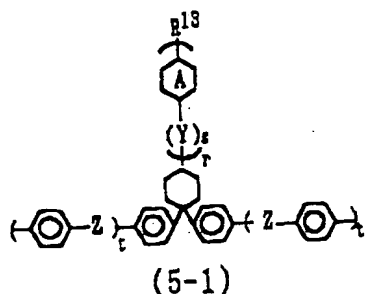
7. 式(2)の $R^{1'}$ は芳香族系又は／及び脂環式系又は／及び脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基を必須成分として含む請求の範囲1～6の何れか1項に記載のワニス組成物。

8. 式(2)の $R^{2'}$ は炭素数3以上の側鎖基を有する2価有機残基であり、

5 この残基が $R^{2'}$ の2価有機残基の総量に基づき1～100モル%含まれるものである請求の範囲7に記載のワニス組成物。

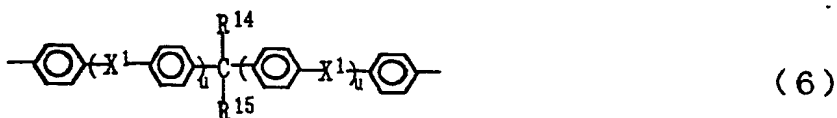
9. 式(2)の $R^{1'}$ はピロメリット酸又は／及びシクロブタンテトラカルボン酸由来の4価有機残基を必須成分として含むものであり、また $R^{2'}$ は $R^{2'}$ の2価有機残基の総量に基づき式(5-1)～(5-4)、(6)、(7)または

10 (8)で示される2価有機残基の少なくとも1種を1～100モル%、式(4)で示される2価有機残基の少なくとも1種を99～0モル%それぞれ含むものである請求の範囲1～6の何れか1項に記載のワニス組成物。

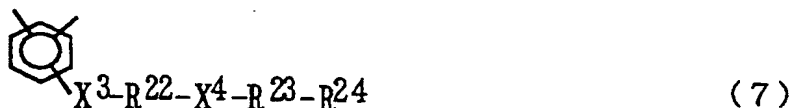


15 (各式中、 R^{13} 、 R^{25} 、 R^{26} はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基、Yは単結合または CH_2 、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環、Zは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ正数であるが、tが2～3の場合、各Zは互いに同じで

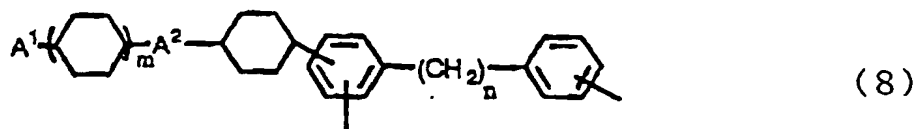
も異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。但し、式(5-2)、式(5-3)におけるステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大もしくは開裂するかあるいは3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、または任意の位置の水素原子やアルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)



(式中、 X^1 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 R^{14} と R^{15} はそれぞれ独立して水素または炭素数1~12のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数3以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 u は0~3であるが、 u が2~3の場合、各 X^1 は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。)



(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは $(\text{CH}_2)_n$ を示し、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立して単結合または芳香族環又は/及び脂環式環を有する1~3環の基(R^{22} 又は/及び R^{23} が2~3個の環を有する場合は、その環は X^3 、 X^4 で結合されていてもよい)、又はステロイド系基を示し、 R^{24} は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、 n は1~5の正数である。)



(式中、 A^1 は水素原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 A^2 は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、 m は0～3であり、 n は1～5である。)



(式中、 X は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH_2CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2$ または $C(CH_3)_2$ を示し、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、 a と b はそれぞれ1～2、 o は0～3であるが、 o が2～3の場合、各 X は互いに同じでも異なってもよい。)

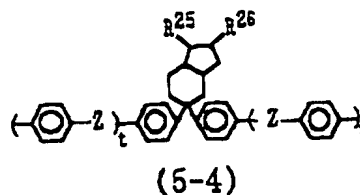
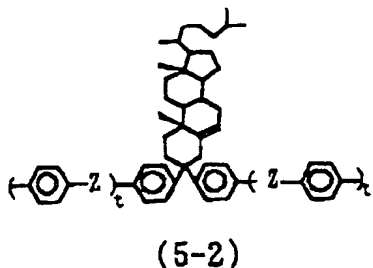
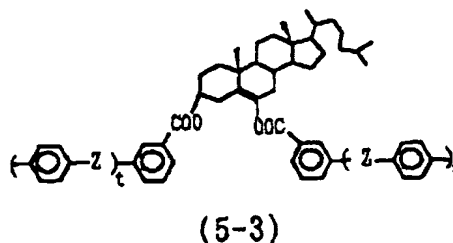
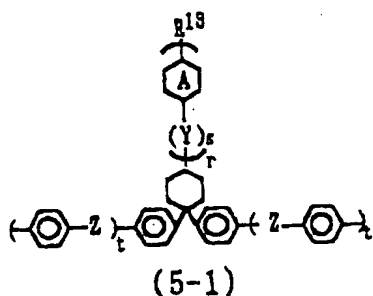
10 10. 式(3)の R^3 は芳香族系又は／及び脂環式系又は／及び脂肪族系ジカルボン酸類由来の2価有機残基を主成分として含むものであり、 R^4 は芳香族系又は／及び脂環式系又は／及び脂肪族系ジアミン類由来の2価有機残基を主成分として含むものであり、 R^5 、 R^6 は1価の有機基又は水素を示すが1価の有機基の置換率は50%以上であり、該有機基は複数種のものであっても良く、また R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 は少なくとも何れかが炭素数3以上の側鎖基を有する残基であり、 n は自然数である請求の範囲1～9の何れか1項に記載のワニス組成物。

20 11. 式(3)の R^4 は炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン類の残基で、この残基が R^4 のジアミン類残基の総量に基づき1～100モル%含まれるものであり、また R^5 、 R^6 は1価の有機基の置換率が70%以上である請求の範囲10に記載のワニス組成物。

12. 式(3)の R^3 は、テレフタル酸、イソテレフタル酸、1,4-シクロ

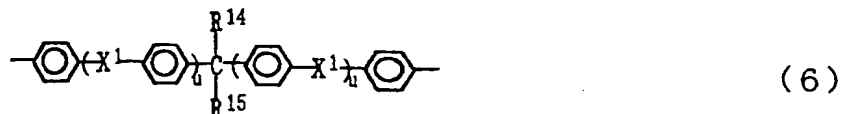
- ヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルプロパンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジカルボン酸、2, 2-ビス(フェニル)プロパンジカルボン酸、4, 4'-ターフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸または2, 5-ピリジンジカルボン酸から選ばれるジカルボン酸由来の2価有機残基の少なくとも1種を主成分として含むものであり、 R^4 は R^4 の2価有機残基の総量に基づき式(5-1)～(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される2価有機残基の少なくとも1種を1～100モル%、式(4)で示される2価有機残基の少なくとも1種を99～0モル%それぞれ含むものであり、 R^5 、 R^6 は低級アルキル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、ナフチルまたは9-アントリルメチルから選ばれる少なくとも1種の1価有機基を含み、該1価の有機基の置換率が80%以上である請求の範囲1～9の何れか1項に記載のワニス組成物。

15



(各式中、 R^{13} 、 R^{25} 、 R^{26} はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基、Yは単結合または CH_2 、環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環

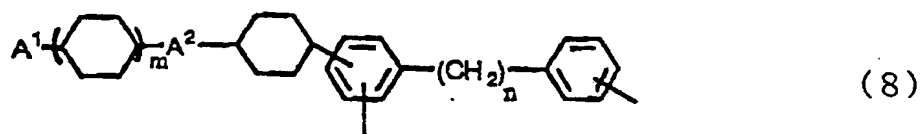
- 、Zは単結合、CH₂、CH₂CH₂または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ正数であるが、tが2～3の場合、各Zは互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環またはシクロヘキサン環上の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。但し、式(5-2)、式(5-3)
- 5)におけるステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大もしくは開裂するかあるいは3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、または任意の位置の水素原子やアルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)



- 10 (式中、X¹は単結合、CH₂、CH₂CH₂または酸素を示し、R¹⁴とR¹⁵はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、それらのうち少なくとも一方は炭素数3以上のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、uは0～3であるが、uが2～3の場合、各X¹は互いに同じでも異なってもよい。また、任意のベンゼン環上の水素は
- 15 低級アルキル基で置換されていてもよい。)



- (式中、X³、X⁴はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは(CH₂)_nを示し、R²²、R²³はそれぞれ独立して単結合または芳香族環又は／及び脂環式環を有する1～3環の基(R²²又は／及びR²³が2～3個
- 20 の環を有する場合は、その環はX³、X⁴で結合されていてもよい)、又はステロイド系基を示し、R²⁴は水素、F、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、nは1～5の正数である。)



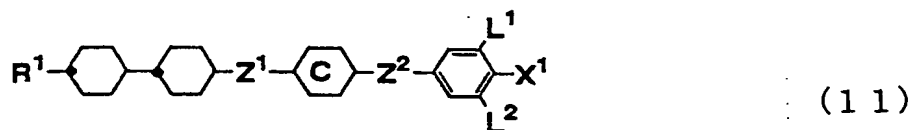
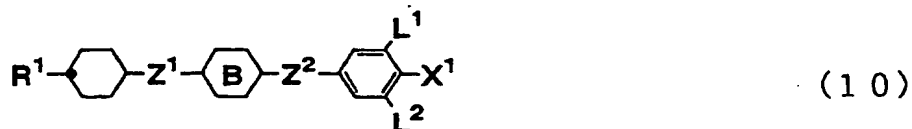
- (式中、A¹は水素原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、A²は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、基中の一つもしくは隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、mは0～3であり、nは1～5である。)



- (式中、Xは単結合、CH₂、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂CH₂またはC(CH₃)₂を示し、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基を示し、aとbはそれぞれ1～2、oは0～3であるが、oが2～3の場合、各Xは互いに同じでも異なってもよい。)

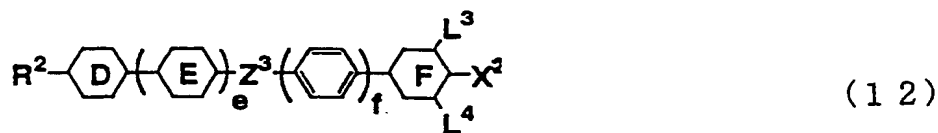
13. 請求の範囲1～12の何れか1項に記載の液晶配向膜用ワニス組成物。
 14. 請求の範囲13に記載のワニス組成物を用いた液晶表示装置。
 15. 請求の範囲14に記載の液晶表示素子に、式(9)、(10)および(11)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。





- (各式中、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； X^1 はフッ素原子、塩素原子、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ または $-\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ を示し； L^1 および L^2 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z^1 および Z^2 は各々独立して1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または単結合を示し；環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、または環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し；環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示す。)

16. 請求の範囲14に記載の液晶表示素子に、式(12)および(13)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。



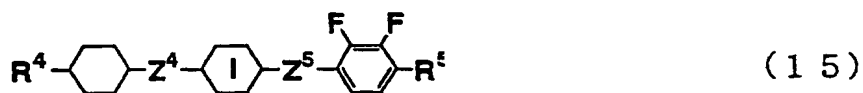


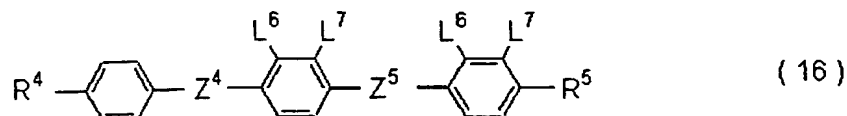
(各式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく； X^2 は $-CN$ 基または $-C\equiv C-CN$ を示し；環Dはトランス-1

5 , 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサ-2, 5-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し； Z^3 は1, 2-エチレン、
10 、 $-COO-$ または単結合を示し； L^3 、 L^4 および L^5 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し；e、fおよびgは各々独立して0または1である。)

17. 請求の範囲14に記載の液晶表示素子に、式(14)、(15)および(16)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。

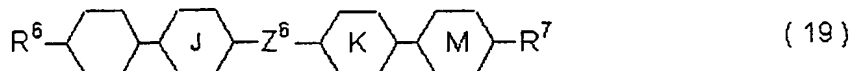
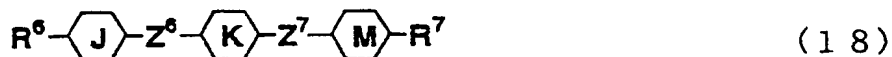
15





(各式中、 R^4 および R^5 は各々独立して炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環 G および環 I は各々独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンを示し； L^6 および L^7 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことはなく； Z^4 および Z^5 は各々独立して 1, 2-エチレン、 $-COO-$ または単結合を示す。)

18. 請求の範囲 14 に記載の液晶表示素子に、第一成分として請求の範囲 15 に記載の式 (9)、(10) および (11) で表される液晶性化合物の少なくとも 1 種を含み、第二成分として式 (17)、(18) および (19) で表される液晶性化合物の少なくとも 1 種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。

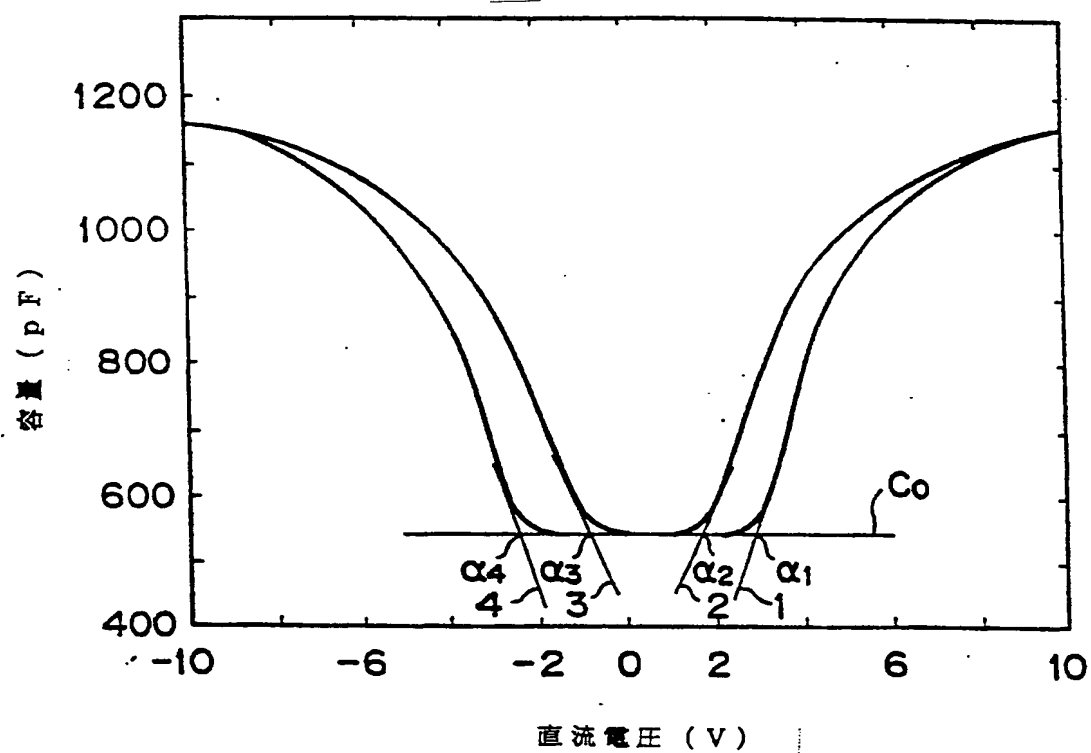


- 15 (各式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環 J、環 K および環 M は各々独立して、トランス-1, 4-シクロ

ヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは環上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し; Z^6 および Z^7 は各々独立して1, 2-エチレン、 $-C \equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示す。)

- 5 19. 請求の範囲14に記載の液晶表示素子に、第一成分として請求の範囲16に記載の式(12)および(13)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第二成分として請求の範囲18に記載の式(17)、(18)および(19)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。
- 10 20. 請求の範囲14に記載の液晶表示素子に、第一成分として請求の範囲17記載の式(14)、(15)および(16)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第二成分として請求の範囲18に記載の式(17)、(18)および(19)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。
- 15 21. 請求の範囲14に記載の液晶表示素子に、第一成分として請求の範囲15に記載の式(9)、(10)および(11)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第二成分として請求の範囲16に記載の式(12)および(13)で表される液晶性化合物の少なくとも1種を含み、第三成分として請求の範囲18に記載の式(17)、(18)および(19)で表される液晶性化合物の
- 20 少なくとも1種を含む液晶組成物を適用した液晶表示素子。
22. 液晶組成物が光学活性化合物をさらに含有するものである請求の範囲15~21の何れか1項に記載の液晶表示素子。

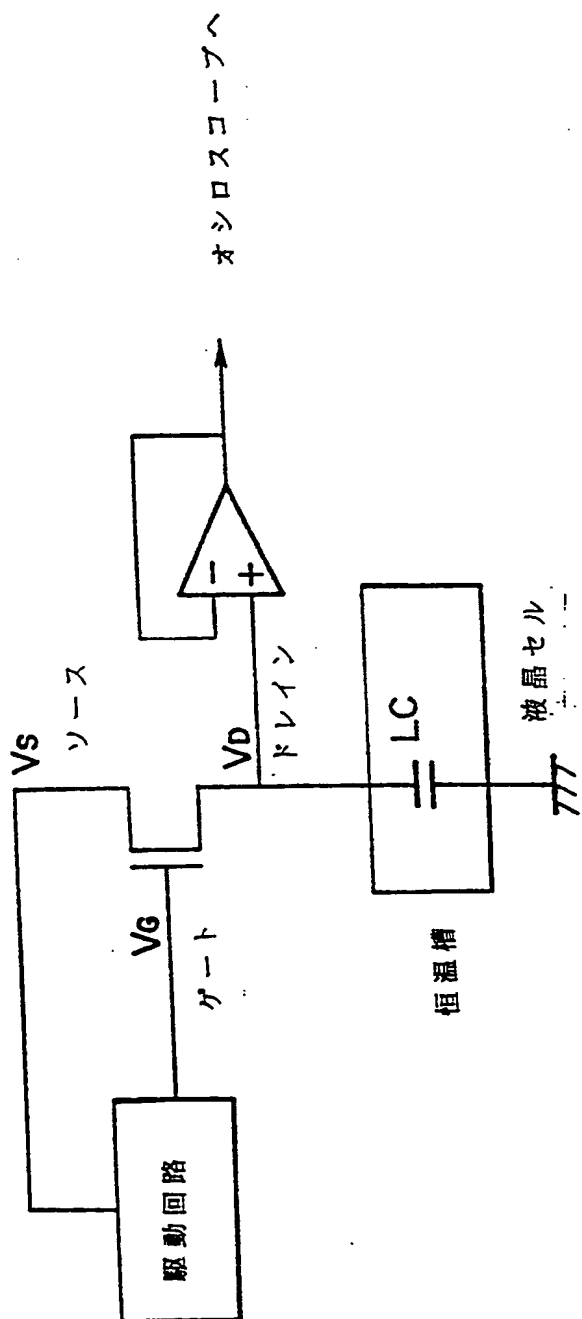
図 1 図





2 / 3

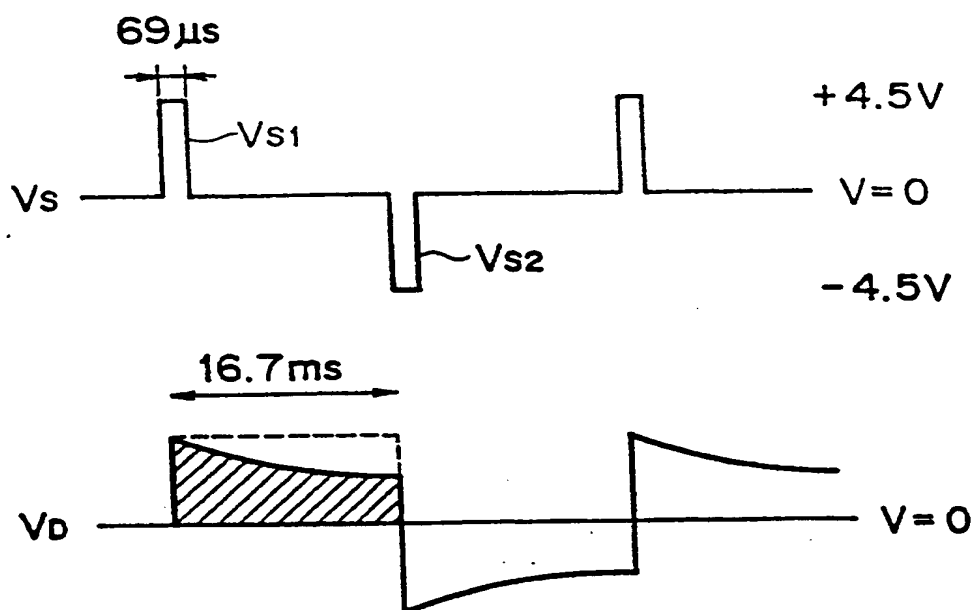
第2図





—

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L79/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L79/08, C09D179/08, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 11-264981, A (CHISSO CORPORATION), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-22
A	US, 5907005, A (Chisso Corp.), 25 May, 1999 (25.05.99) & JP, 7-310048, A	1-22
A	JP, 7-286134, A (CHISSO CORPORATION), 31 October, 1995 (31.10.95) (Family: none)	1-22
A	JP, 3-246515, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2000 (06.09.00)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08L79/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L79/08, C09D179/08, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 11-264981, A (チッソ株式会社) 28. 9月. 1999 (28. 09. 99) (ファミリーなし)	1-22
A	US, 5907005, A (Chisso Corp.) 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) & JP, 7-310048, A	1-22
A	JP, 7-286134, A (チッソ株式会社) 31. 10月. 1995 (31. 10. 95) (ファミリーなし)	1-22
A	JP, 3-246515, A (日本電信電話株式会社) 28. 9	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 09. 00

国際調査報告の発送日

1999.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4J

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

CHISSO CORPORATION
Legal Affairs Department
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8333
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2001 (07.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CS500100WO	
International application No. PCT/JP00/04180	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

HARA, Kumiko
100-17, Hinode-cho
Kisarazu-shi, Chiba 292-0037
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

FUKUI, Kumiko
B-234, 8890, Goi
Ichihara-shi, Chiba 290-0056
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Shinji IGARASHI

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

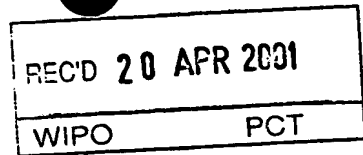
THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 CS500100W0	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04180	国際出願日 (日.月.年) 26.06.00	優先日 (日.月.年) 25.06.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08L79/08		
出願人 (氏名又は名称) チッソ株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 19.01.01	国際予備審査報告を作成した日 09.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹	4 J 2941
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
☐ 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
☐ 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲	1-22	有
請求の範囲		無

進歩性 (IS)

請求の範囲	1-22	有
請求の範囲		無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲	1-22	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1～22に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、新規性を有する。特に、式(1)で示されるポリアミド酸、式(2)で示されるポリアミド酸、及び式(3)で示されるN置換ポリアミドを含むワニス組成物は、何れの文献にも開示されていない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2T
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CS500100WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04180	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)	Priority date (day/month/year) 25 June 1999 (25.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 79/08		
Applicant CHISSO CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 19 January 2001 (19.01.01)	Date of completion of this report 09 April 2001 (09.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USF10)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04180

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (015410)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04180

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report discloses the inventions set forth in Claims 1-22, and therefore these inventions appear to be novel. More specifically, none of the documents discloses a varnish composition containing the polyamic acids represented by Formula (1), the polyamic acid represented by Formula (2), and the N-substituted polyamide represented by Formula (3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L79/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L79/08, C09D179/08, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 11-264981, A (CHISSO CORPORATION), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-22
A	US, 5907005, A (Chisso Corp.), 25 May, 1999 (25.05.99) & JP, 7-310048, A	1-22
A	JP, 7-286134, A (CHISSO CORPORATION), 31 October, 1995 (31.10.95) (Family: none)	1-22
A	JP, 3-246515, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2000 (06.09.00)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CS500100W0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04180	国際出願日 (日.月.年) 26.06.00	優先日 (日.月.年) 25.06.99
出願人(氏名又は名称) チッソ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 08 L 79/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 08 L 79/08, C 09 D 179/08, G 02 F 1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	J P, 11-264981, A (チッソ株式会社) 28. 9月. 1999 (28. 09. 99) (ファミリーなし)	1-22
A	US, 5907005, A (Chisso Corp.) 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) & J P, 7-310048, A	1-22
A	J P, 7-286134, A (チッソ株式会社) 31. 10月. 1995 (31. 10. 95) (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 3-246515, A (日本電信電話株式会社) 28. 9	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4 J

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	月. 1999 (28.09.99) (ファミリーなし)	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/00733
PCT/JP00/04180

Handwritten signature/initials

PCT

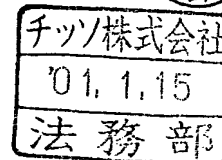
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CHISSO CORPORATION
Legal Affairs Department
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8333
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 04 January 2001 (04.01.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference CS500100WO			
International application No. PCT/JP00/04180	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)	Priority date (day/month/year) 25 June 1999 (25.06.99)	
Applicant CHISSO CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
DE,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 04 January 2001 (04.01.01) under No. WO 01/00733

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

TAX
山

From the INTERNATIONAL BUREAU

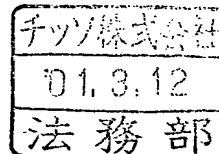
PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

To:

CHISSO CORPORATION
Legal Affairs Department
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8333
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 26 February 2001 (26.02.01)		
Applicant's or agent's file reference CS500100WO		IMPORTANT INFORMATION
International application No. PCT/JP00/04180	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)	
Priority date (day/month/year) 25 June 1999 (25.06.99)		
Applicant CHISSO CORPORATION et al		

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

National : DE, JP, KR, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

None

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Henrik Nyberg

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

担当 宇野

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

CHISSO CORPORATION
Legal Affairs Department
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8333
JAPON

チッソ株式会社
00.8.07
法務部

Date of mailing (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CS500100WO	International application No. PCT/JP00/04180

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

CHISSO CORPORATION (for all designated States except US)
TANIOKA, Satoshi et al (for US)

International filing date : 26 June 2000 (26.06.00)
Priority date(s) claimed : 25 June 1999 (25.06.99)
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 07 July 2000 (07.07.00)
List of designated Offices :

National : DE, JP, KR, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Shinji IGARASHI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USE TO)

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREAT

チッソ株式会社
00.11.02
法務部

PCT

担当 磯山

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CHISSO CORPORATION
Legal Affairs Department
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8333
JAPON

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 23 October 2000 (23.10.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CS500100WO	
International application No. PCT/JP00/04180	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 25 June 1999 (25.06.99)
Applicant CHISSO CORPORATION et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 June 1999 (25.06.99)	11/179949	JP	11 Augu 2000 (11.08.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

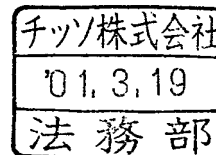
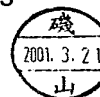
PARENT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CHISSO CORPORATION
Legal Affairs Department
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8333
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2001 (07.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CS500100WO	
International application No. PCT/JP00/04180	International filing date (day/month/year) 26 June 2000 (26.06.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address HARA, Kumiko 100-17, Hinode-cho Kisarazu-shi, Chiba 292-0037 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address FUKUI, Kumiko B-234, 8890, Goi Ichihara-shi, Chiba 290-0056 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Shinji IGARASHI Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)